

**А. М. ГЛЕЗЕР
И. Е. ПЕРМЯКОВА**

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ЗАКАЛЕННЫЕ ИЗ РАСПЛАВА

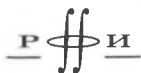


**МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2012**

УДК 620.22 (075.8)

ББК 30.3я73

А 46



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 11-02-07016

Глезер А. М., Пермякова И. Е. **Нанокристаллы, закаленные из расплава.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 360 с. — ISBN 978-5-9221-1373-1.

Подробно и систематически рассмотрены наноструктурные состояния материалов, формирующиеся при закалке из расплава или последующей термической и деформационной обработке, а также физико-механические свойства материалов. Дана новая классификация наноматериалов, основанная на их структуре и механическом поведении. Рассмотрены различные условия формирования наноматериалов при закалке из жидкой фазы: 1) полная кристаллизация жидкой фазы в процессе закалки из расплава; 2) образование аморфного состояния в процессе закалки, с частичной или полной кристаллизацией при последующем охлаждении; 3) образование аморфного состояния при закалке с возникновением нанокристаллов в результате последующих тепловых или деформационных воздействий. Приведены примеры эффективного использования наноматериалов, полученных методом закалки из расплава.

Для научных работников, аспирантов и магистров, специализирующихся в области нанотехнологий и наноматериалов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
В.1. Общая классификация наноструктурных состояний	7
В.2. Закалка из расплава	18
В.3. Классификация нанокристаллов, формирующихся при закалке из расплава	21
Глава 1. Нанокристаллы, полученные в процессе закалки из расплава (I тип нанокристаллов)	26
1.1. Основные особенности структуры и свойств	26
1.2. Сплав сендаст (Fe-Si-Al)	32
1.3. Сплавы Fe-Si	55
1.4. Сплавы Fe-Al	68
1.5. Сплавы Fe-Ni	78
1.6. Сплавы Fe-Co	86
1.7. Сплавы Ni-Fe-Nb	93
1.8. Сплавы Fe-Cr-Al	100
1.9. Сплавы Ni ₃ (Mn, V)	108
1.10. Сплавы Fe-C-Si	111
Глава 2. Нанокристаллы, полученные закалкой из расплава со скоростью, близкой к критической (II тип нанокристаллов)	121
Глава 3. Нанокристаллы, полученные контролируемым отжигом аморфного состояния (III тип нанокристаллов)	130
3.1. Аморфное состояние твердого тела и его генетическая связь с нанокристаллами	131
3.1.1. Аморфные металлические сплавы (131). 3.1.2. Критерий перехода от аморфного состояния к нанокристаллическому (137).	
3.2. Основные закономерности кристаллизации	140
3.2.1. Термодинамика кристаллизации (140). 3.2.2. Механизмы кристаллизации (141). 3.2.3. Кинетика кристаллизации (144). 3.2.4. Стадии кристаллизации (147). 3.2.5. Размер продуктов кристаллизации (149). 3.2.6. Поверхностная кристаллизация (152). 3.2.7. Структура нанокристаллитов (152). 3.2.8. Особенности нанокристаллизации в сплавах «Файнмет» (156). 3.2.9. Особенности нанокристаллизации в сплавах Ni-Ti-Cu (162).	
3.3. Мартенситное превращение в нанокристаллах	168
3.3.1. Размерный эффект для мартенситных превращений (168). 3.3.2. Мартенситное превращение в нанокристаллах, разделенных аморфной фазой (170). 3.3.3. Мартенситное превращение в однофазных нанокристаллах (178).	
3.4. Механические свойства	180
3.4.1. Изменение механических свойств при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое (181). 3.4.2. Зависимость	

микротвердости и предела текучести от размера нанозерен (192).	
3.4.3. Механизмы пластической деформации и природа аномальной зависимости Холла–Петча в нанокристаллах (199).	
3.4.4. Структурный механизм и кинетика зернограничного микропроскальзывания (ЗГМП) (209).	
3.4.5. Структурная классификация нанокристаллов с позиций их деформационного поведения (213).	
3.4.6. Особенности механического поведения аморфно-нанокристаллических сплавов (АНС) (217).	
3.4.7. Разрушение нанокристаллических сплавов (237).	
3.5. Магнитные свойства.	250
3.5.1. Теория магнетизма в нанокристаллах с сильным межзерненным взаимодействием (252).	
3.5.2. Магнитные свойства сплавов «Файнмет» (258).	
3.5.3. Магнитные свойства сплавов «Наноперм» и «Термоперм» (265).	
3.6. Эффект памяти формы	269
Глава 4. Нанокристаллы, полученные в результате мегапластической деформации аморфного состояния (IV тип нанокристаллов)	303
4.1. Природа больших (мегапластических) деформаций	303
4.1.1. Терминология (303).	
4.1.2. Что известно о мегапластической деформации (305).	
4.1.3. Энергетические принципы механического воздействия на твердое тело (308).	
4.1.4. Низкотемпературная динамическая рекристаллизация (310).	
4.1.5. Принцип цикличности при МПД (313).	
4.2. Явление нанокристаллизации в аморфных сплавах, подвергнутых МПД.	318
4.2.1. Аморфные сплавы типа металл–металлоид (318).	
4.2.2. Аморфные сплавы Ti–Ni–Cu (333).	
Глава 5. Применение наноматериалов, закаленных из расплава . .	348
Заключение	358

Светлой памяти выдающегося российского физика и материаловеда академика Георгия Вячеславовича Курдюмова посвящается

Предисловие

Метод закалки из жидкого состояния (из расплава) содержит принципиально новые возможности получения перспективных материалов с уникальным сочетанием свойств. Закалка из твердого состояния, когда нагрев материала перед быстрым охлаждением осуществляется ниже температуры солидус, является классическим методом термической обработки сталей и сплавов, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии. Ее история насчитывает многие века. Понятие «закалка из расплава» появилось существенно позже и обозначает технологическую операцию, связанную с быстрым охлаждением расплавленного материала. Основным методом охлаждения при этом — быстрый отвод тепла через твердую подложку, который позволяет реализовать эффективную скорость снижения температуры до 10^{10} град/с. Как правило, исходят из необходимости достигнуть при закалке из расплава определенной критической скорости охлаждения для получения того или иного структурного состояния материала. Она зависит от типа сплава и от характера метастабильности выбранного состояния.

Систематические исследования и технологические разработки методики закалки из расплава были начаты в 1959 г. советскими учеными во главе с Иваном Степановичем Мирошниченко. Была создана установка для закалки из расплава путем двустороннего охлаждения расплава со скоростью 10^6 град/с. Позднее П. Дувез создал «пушку», которая выстреливала жидкой каплей на охлаждаемую подложку (так называемый «сплэттинг»). Сначала были получены кристаллические материалы, структура и фазовый состав которых существенно отличался от равновесных. Кроме того, удалось существенно расширить температурно-концентрационную область твердых растворов, зафиксировать образование новых промежуточных фаз и необычные морфологические особенности. Наконец, стало возможным получить аморфное (некристаллическое) состояние металлических сплавов, где процессы кристаллизации при закалке из расплава полностью подавляются.

Несмотря на очевидную научную значимость этих результатов, они были встречены без особого энтузиазма, поскольку малопригодные для серьезных физических исследований «пяточки» — первые образцы быстрозакаленных материалов — казались скорее экзотикой, нежели предметом глубокого изучения структуры и физико-механических свойств кристаллических и аморфных сплавов. Только в конце 60-х годов, когда группа японских ученых под руководством Ц. Масумото применила для получения аморфных сплавов метод спиннингования,

разразился «аморфный бум». Закалка расплава на быстровращающемся диске или другие близкие по сути методы закалки из расплава позволили получать воспроизводимые и пригодные к широкомасштабным исследованиям аморфные и кристаллические материалы, обладающие, как оказалось, уникальным сочетанием физико-химических и механических свойств.

Предлагаемая читателю монография — плод тридцатилетних исследований, проведенных в институте металловедения и физики металлов им. Г. В. Курдюмова и в институте прецизионных сплавов ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина». Исследования быстро-закаленных сплавов начались с более экзотических аморфных сплавов, обладающих рядом необычных и весьма перспективных физико-химических свойств. Но затем спектр исследований заметно расширился и охватил систематический анализ структуры и свойств ультрадисперсных кристаллических материалов, полученных закалкой из расплава (термина «наноматериалы» в начале 80-х годов еще не существовало). Сегодня хотелось бы воздать должное выдающимся ученым ЦНИИчермета им. И. П. Бардина, стоявшим у колыбели успешного развития метода закалки из расплава: Б. В. Молотилкову, В. Т. Борисову, В. П. Овчарову, А. И. Зусману, А. Ф. Прокошину, В. П. Макарову, В. В. Садчикову и многим другим. Мы хотели бы сердечно поблагодарить наших коллег и учеников, принявших активное участие в исследованиях, вошедших в эту книгу: В. И. Гоманькова, А. В. Шелякова, В. А. Позднякова, Х. Реснера, В. А. Федорова, Л. С. Метлова, А. В. Шалимову, Н. С. Перова, С. Г. Зайченко, В. М. Качалова, О. Л. Утевскую, М. И. Яскевич, И. В. Малееву, В. В. Соснина, Ю. Е. Чичерина, О. М. Жигалину, Е. Н. Блинову, М. Р. Плотникову, Н. А. Шурыгину, Р. В. Сундеева. Нам также хотелось бы выразить глубокую признательность ведущим российским и иностранным ученым за плодотворное обсуждение полученных результатов, которое, безусловно, способствовало более глубокому их осмыслению: Р. А. Андриевскому, В. И. Бетехтину, Б. С. Бокштейну, Г. Вильде, Ю. И. Головину, Л. Гриру, С. В. Добаткину, А. Е. Ермакову, М. И. Карпову, Э. В. Козлову, Ю. Р. Колобову, В. П. Манову, М. М. Мышляеву, Л. Е. Попову, С. Д. Прокошкину, В. Г. Пушину, Ю. А. Осипьяну, В. В. Рыбину, М. А. Штремелю и Э. И. Эстрину. Значительная часть исследований проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, которому мы искренне благодарны. Авторы с признательностью примут любые замечания и пожелания читателей, возникшие при знакомстве с монографией.

Эту книгу мы посвящаем памяти нашего Учителя, выдающегося российского ученого, академика Георгия Вячеславовича Курдюмова, яркая личность и уникальный талант которого еще долгие годы будут освещать нам, его ученикам, путь к новым научным свершениям.

Введение

В.1. Общая классификация наноструктурных состояний

В 1989 г. Х.Гляйтер ввел в научный обиход новый термин — «нанокристалл», а соответствующий класс материалов получил название нанокристаллических (наноструктурных) [1–3]. Под наноструктурными материалами на первых порах понимались материалы, состоящие из нанообластей (структурных составляющих с размерами нанометрового диапазона), разделенных границами (двумерными областями с иной структурой) [1]. Часто в качестве условного верхнего предела нанометрового диапазона размеров структуры принимают размер 100 нм. К наноструктурным относятся однофазные и многофазные нанокристаллические (нанофазные) материалы (НМ), представляющие собой поликристаллические твердые тела с размером зерна порядка десяти нанометров (не более 100 нм).

Структурные характеристики основных типов НМ показаны на схеме (рис. В.1), предложенной Х.Гляйтером. Как видно, имеется четыре разновидности по химическому составу и распределению (однофазные, статистические многофазные композиции с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные композиции) и три категории форм структуры (слоистая, столбчатая и содержащая равно-

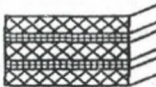
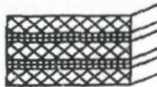
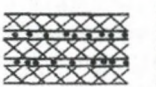




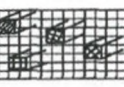



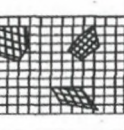
Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		Матричное
		Статистическое		
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Рис. В.1. Структурная классификация наноматериалов

осные включения). На самом деле разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, полимерных матриц и др. Наиболее распространенными являются однофазные и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры. Причем последние (так называемые свёрхрешетки) особенно характерны для пленок. В НМ проявления особенностей граничных состояний столь же значительны, как и объемные эффекты, так как число зернограничных атомов в таких системах соизмеримо с числом объемных [47]. Доля объема, занимаемого межзеренными и/или межфазными границами в НМ может достигать 50 %.

Рассмотрим более детально соотношение между относительной долей кристаллической матрицы и относительной долей границ зерен, которая, очевидно, в нанокристаллах очень велика. Объемная доля общего межзеренного пространства (МЗП) равна [5]

$$V_{\text{мзп}} = 1 - \left(\frac{L - s}{L} \right)^3, \quad (\text{B.1})$$

где L и s — размер зерна и толщина границы зерна соответственно. Если условно разделить межзеренное пространство на две составляющие, принадлежащие собственно границам зерен (ГЗ) и тройным стыкам (ТС), то соответствующие объемные доли будут составлять:

$$V_{\text{ГЗ}} = \frac{3s(L - s)^2}{L^3} \quad (\text{B.1a})$$

и

$$V_{\text{ТС}} = (V_{\text{мзп}} - V_{\text{ГЗ}}). \quad (\text{B.1б})$$

На рис. В.2 показаны зависимости рассчитанных с помощью выражений (В.1), (В.1а) и (В.1б) значений $V_{\text{мзп}}$, $V_{\text{ГЗ}}$ и $V_{\text{ТС}}$ в зависимости от размера зерна L при различных фиксированных значениях толщины границ s . Видно, что объемная доля межзеренного пространства существенно возрастает по мере снижения размера зерна (рис. В.2, а). Так, например при $s = 1$ нм и при $L < 15$ нм она составляет более 0,5. Иными словами, доля межзеренного пространства выше, чем доля самих зерен. Если проанализировать графики, представленные на рис. В.2, б и В.2, в, то можно отметить, что по мере снижения размера зерна происходит плавное возрастание доли границ зерен до максимального значения 0,45, а затем при последующем снижении L — плавное снижение. Таким образом, широко распространенное мнение о том, что чем меньше размер зерен нанокристаллов, тем выше доля «зернограничной фазы», является неправильным. При очень малых значениях L происходит не возрастание, а снижение доли объема, занятой границами зерен, но при этом начинает резко возрастать доля объема, занятая другими дефектами — тройными стыками (рис. В.2, в). Следова-

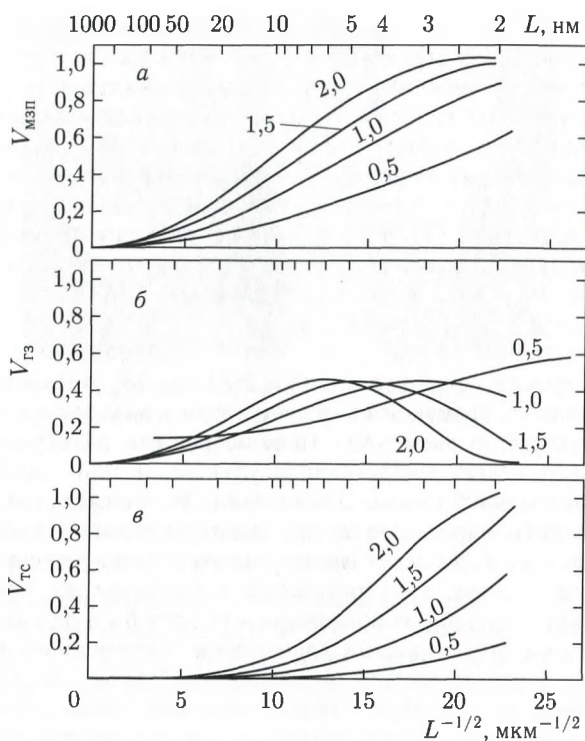


Рис. В.2. Расчетные значения объемных долей различных структурных составляющих $V_{мз}$ (а), $V_{гз}$ (б) и $V_{гс}$ (в) в зависимости от значения $L^{-1/2}$, где L — размер нанокристаллов при различных значениях толщины межкристаллитных границ z (0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 нм) [5]

вательно, в нанометровом диапазоне размеров зерен (менее 15–20 нм) определяющую роль в различных процессах (в том числе в процессах деформации и разрушения) должны играть не столько границы зерен, сколько тройные (и, возможно, более высоких порядков) стыки границ зерен — преобладающие элементы структуры в этом размерном диапазоне нанокристаллов.

Понятие наноматериала можно определить и по физическому признаку. Это материал, размер зерен (структурных составляющих) которого соизмерим с характерным корреляционным масштабом определенного физического процесса и/или содержащий структурные элементы, размер которых меньше характеристической величины, при которой происходит смена механизма рассматриваемого физического явления. Одними из представителей наноструктурных материалов являются наноструктурные псевдосплавы [2].

Интерес к наноматериалам за последние годы существенно возрос в связи с их необычными физико-химическими свойствами. Однако

чрезмерная популярность наноматериалов часто приводит к терминологической путанице. В структурном отношении их часто отождествляют с нанокристаллическими, наноструктурированными, нанофазными, аморфными и т. п. материалами, что по существу не совсем корректно. Начало подобного несоответствия было, по-видимому, положено самим Х. Гляйтером, который первым ввел термин «нанокристалл» и сразу же отождествил его с термином «наноструктурный (наноструктурированный) материал» [1]. Но всегда ли наноструктурный материал является нанокристаллическим? Попытаемся устранить накопившиеся противоречия и дать единую структурную классификацию всех типов наноматериалов.

Наиболее точное определение понятия «наноматериал» дано, с нашей точки зрения, экспертами «РОСНАНО» [8]: «Наноматериал — это разновидность продукции наноиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов». Как следует из вышесказанного, наноматериал не всегда является нанокристаллическим, т. е. состоящим в основном из кристаллитов, имеющих наномасштабную протяженность хотя бы в одном измерении. Нанометровыми структурными элементами, кардинально изменяющими свойства, могут оказаться не только кристаллы, но и фрагменты, поры, кластеры, атомные сегрегации, дислокационные ансамбли, продукты фазовых превращений, дендриты, квазикристаллы и т. д.

На рис. В.3 представлена вытекающая из вышесказанного общая классификация наноматериалов. *Нанокристаллы*, как мы видим, являются лишь одним из многочисленных типов наноматериалов. Другие наноматериалы мы условно объединили в группу *наноструктур-*

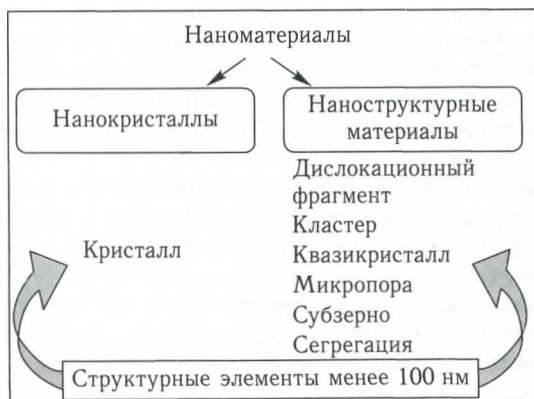


Рис. В.3. Общая классификация наноматериалов



Рис. В.4. Структура нанофрагментированного материала. Сплав Fe-Si, полученный закалкой из жидкого состояния; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

ных (наноструктурированных) материалов. Хотя, строго говоря, нанокристаллы также являются наноструктурными материалами. Рассмотрим более подробно основные из них.

Нанофрагментированные материалы (рис. В.4) — это материалы, содержащие дислокационные фрагменты или субзерна, размер которых не превышает 100 нм. К таковым можно отнести, прежде всего, металлы и сплавы, прошедшие мегапластическую (интенсивную) деформацию [9].

Нанопористые материалы (рис. В.5) — это материалы, содержащие высокую объемную плотность нанопор размером менее 100 нм, расположенных в теле обычных зерен или, как в нашем случае (сплав Fe-Al, закаленный из расплава [10]), по их границам.

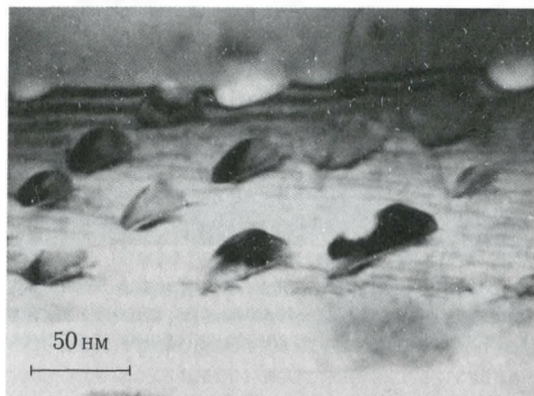


Рис. В.5. Структура нанопористого материала. Нанопоры расположены на границе зерна поликристаллического сплава Fe-Al, полученного закалкой из жидкого состояния; ПЭМ

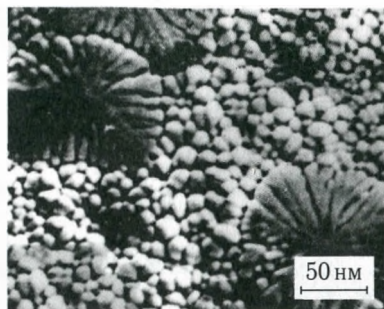


Рис. В.6. Структура нанодендритного материала. Видны наноразмерные дендритные ячейки, расположенные внутри зерен сплава Fe-Si, полученного закалкой из жидкого состояния; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Нанодендритные материалы (рис. В.6) — это материалы, содержащие продукты дендритной кристаллизации в виде наноразмерных дендритов или, как в нашем случае, в виде вырожденных дендритов (дендритных ячеек), возникающих при быстрой кристаллизации Fe-Si [11].

Нанодислокационные материалы (рис. В.7) — это материалы, содержащие высокую объемную плотность наномасштабных дислокационных ансамблей или конфигураций определенного типа. В нашем случае кристаллы содержат очень высокую (10^{11} мм^{-3}) объемную плотность дислокационных петель вакансионного происхождения [11].



Рис. В.7. Структура нанодислокационного материала. В сплаве Fe-Cr-Al, закаленном из жидкого состояния, наблюдается высокая объемная плотность призматических дислокационных петель вакансионного происхождения; ПЭМ

Нанофазные материалы (рис. В.8) — это материалы, содержащие наноразмерные продукты фазовых превращений. На приведенных снимках показаны наномасштабные структуры, возникшие в результате перлитного (а), бейнитного (б) и мартенситного (в) превращений

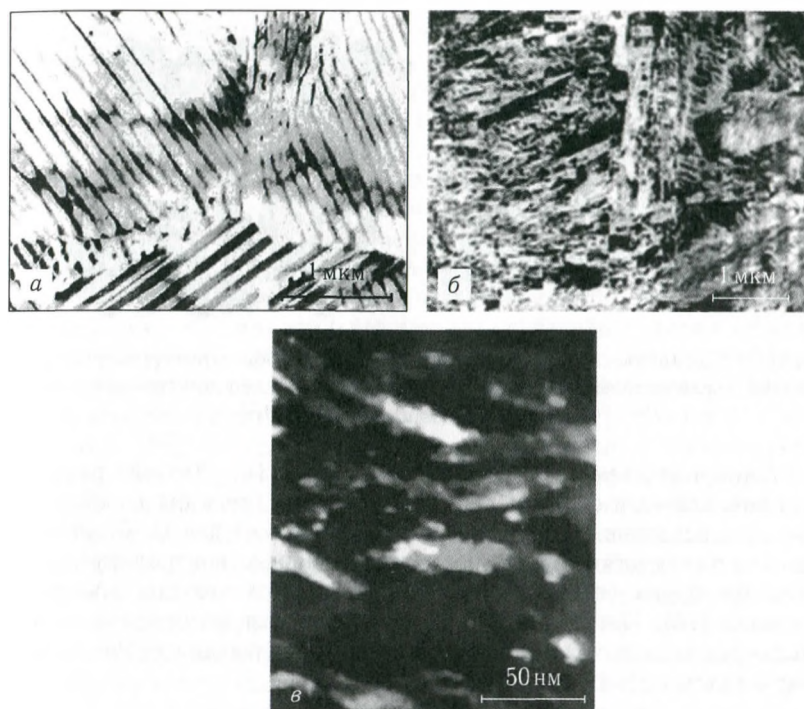


Рис. В.8. Структура нанофазных материалов. В качестве нанофаз выступают продукты перлитного (а), бейнитного (б) и мартенситного (в) превращения в сталях; ПЭМ [12]

в сталях. В этом случае иногда используется не совсем корректное выражение «наносталь» [13].

Наносегрегационные материалы — это материалы, в которых существуют зернограничные или иного рода сегрегации определенных компонентов, имеющие наномасштабную протяженность хотя бы в одном измерении. На приведенной нами схеме показаны примеры образования зернограничных сегрегаций, существенно понижающих или повышающих когезивную прочность границ зерен.

Нанокластерные (аморфные) материалы (рис.В.9). В соответствии с современными представлениями, многокомпонентные аморфные металлические стекла имеют нанокластерное строение [14]. В еще большей степени кластерирование аморфных сплавов выражено после протекания процессов локального пластического течения [15]. В этой связи аморфное состояние сплавов, полученное закалкой из расплава, следует рассматривать как наноструктурированное.

В заключение рассмотрим нанокристаллические материалы как разновидность наноматериалов.

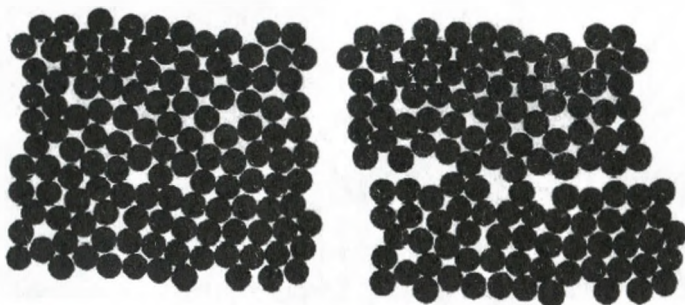


Рис. В.9. Схематическое изображение нанокластерной структуры в аморфных сплавах после закалки из расплава (слева) и после дополнительной пластической деформации (справа) [15]

Нанокристаллические материалы (рис. В.10). Это материалы, состоящие, главным образом, из наноразмерных (хотя бы в одном измерении) кристаллов. В случае, представленном на рис. В.10, объемный нанокристаллический сплав получен с помощью контролируемого отжига аморфного состояния, созданного, в свою очередь, закалкой из расплава [16]. Частный случай этого типа наноматериалов — *нано-квазикристаллические материалы*, представляющие собой поликвазикристаллы с наноразмерным зерном [17].

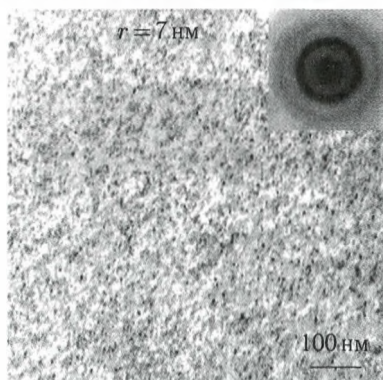


Рис. В.10. Структура нанокристаллического материала после контролируемого отжига аморфного сплава Ni-Fe-Co-Si-B; ПЭМ

Отметим три важных обстоятельства.

- Приведенный выше перечень возможных типов наноструктурных материалов, по-видимому, не является полным и может рассматриваться только как основа для последующих корректировок и добавлений.

- Важным условием отнесения любого материала к наноструктурному является не только существование в его структуре наномасштабных

структурных элементов, но и их существенное влияние на свойства материала.

• Специфика проявления размерного эффекта (характер зависимости любой физико-химической характеристики от эффективного размера структурного элемента) кардинально зависит от природы структурного элемента (кристалл, дислокационный фрагмент, пора, сегрегация и т. п.). Для наноматериалов различного типа размерный эффект определенной физико-химической или механической характеристики чаще всего проявляется совершенно по-иному.

Материалы с размерами зерен (фаз), превышающими нанометровый диапазон, но значительно меньшими размеров зерен обычных крупнозернистых (~ 100 мкм) материалов, также выделяются в отдельную группу, в которую входят микрокристаллические (1–10 мкм) и субмикрокристаллические (сверхмелкозернистые) (100 нм — 1 мкм) материалы [18], иногда, правда, также относимые к наноструктурным [13]. Они представляют мезоскопический (промежуточный) масштабный уровень структурных состояний. Эту группу материалов можно по аналогии с наноматериалами назвать «микроматериалами» [19]. Микроматериалы выделяются не только по масштабному, но и по физическому признаку. У микрокристаллических материалов параметры метастабильных структурных состояний существенно зависят от способа приготовления образца и его предыстории [7]. Снижение размера структурных составляющих материала до уровня 1–10 мкм приводит, как правило, к качественному изменению ряда свойств, чувствительных к состоянию границ. В них наблюдаются аномалии известных зависимостей свойств, например аномалия соотношения Холла–Петча, связывающая уровень деформирующих напряжений с размером зерна поликристаллического ансамбля [20]. Кроме того, лишь при размере зерен меньше 10 мкм наблюдается проявление структурной сверхпластичности [21]. Границы зерен микроструктурных керамических и закаленных из жидкости металлических материалов, как и соответствующих наноструктурных, могут иметь аморфную структуру или представлять иные фазы [4, 22]. Анализ формы мессбауэровских спектров субмикрокристаллического (0,22 мкм) железа позволил, в частности, сделать предположение о наличии в структуре так называемой зернограницной фазы [23].

Макроскопический масштабный уровень структурных состояний представляют материалы с размером зерен (фрагментов структуры), намного превышающим микрометровый диапазон. Таким образом, закономерно выделяются три масштабных уровня структурных состояний твердых тел. Материалы, у которых хотя бы один из размеров кристаллитов или структурных составляющих не превышает 100 нм, относят к наноструктурным материалам [1–3]. Более последовательным представляется выделение материалов с существенно различающимися размерами структурных составляющих в отдельную группу — «наномикроструктурных» материалов. К ним могут быть отнесены

низкоразмерные структуры, такие как нановолокна, «напряженные сверхрешетки» и другие. По аналогии с нанокристаллическими материалами было введено понятие наноструктурных стекол [2]. Наноаморфные металлические материалы (металлические наностекла) представляют собой один из классов наноструктурных материалов. Наноаморфные твердые тела получают, например, компактированием аморфных наночастиц [24]. Структура и состав поверхностных слоев наночастиц отличаются от соответствующих объемных параметров. В результате образуется объемный аморфный материал, состоящий из нанообластей с одной аморфной структурой, а границы между этими областями имеют иную аморфную структуру и/или атомную плотность. Наноаморфные материалы могут быть также получены при спинодальном распаде аморфной структуры на две аморфные структурные составляющие с нанометровыми размерами или же путем пластической деформации аморфных сплавов [9].

В последнее время много внимания уделяется получению и исследованию свойств аморфных и кристаллических металлических нановолокон, имеющих поперечный размер порядка десяти нанометров [24]. Длина волокон может составлять порядка микрометра и более. С помощью прессования нановолокон аморфных сплавов можно получить «наномикроаморфные» материалы — металлические стекла с двумя характерными масштабами структурной неоднородности — микрометровым и нанометровым [25]. Таким образом, материалы с разными масштабными уровнями структур можно выделить в самостоятельные группы: наномикроскопические, наномакроскопические и микромакроскопические.

В 1984 г. были открыты квазикристаллы — твердые тела с квазипериодическим трансляционным порядком и дальним ориентационным порядком [26]. В последние годы проводятся интенсивные исследования структуры и свойств квазикристаллических материалов. Были, в частности, синтезированы наноквазикристаллические материалы — поликвазикристаллические материалы с размером зерен (кристаллитов) порядка 10 нм [27]. Отметим, что квазикристаллическое состояние является как бы промежуточным между кристаллическим и аморфным.

В последнее время возрос интерес к границам зерен с квазикристаллической структурой и к возможности существования таких границ [28]. Структура квазипериодических границ зерен характеризуется иррациональными отношениями чисел различных структурных элементов, составляющих границу [29]. Параметры разориентировки границ могут быть как рациональными, так и иррациональными. Если все параметры разориентировки, задающие связь между кристаллографическими базисами соседних зерен являются рациональными, т.е. базисные векторы двух базисов связаны линейными соотношениями с рациональными коэффициентами, то такие границы являются периодическими и отношение чисел различных структурных элементов является рациональным. В противном случае граница — квазиперио-

дическая. Было предложено выделить нанокристаллические материалы с квазикристаллическими границами в отдельную группу материалов [30]. Нельзя исключить также возможности существования границ с аморфной структурой.

Для материалов с ультрадисперсной структурой, у которых объемные доли внутризеренного и связанного с границами (поверхностью) материала соизмеримы между собой, необходимо учитывать граничные и поверхностные структуры и рассматривать обобщенные структурно-масштабные состояния [31]. Макроскопическая, кристаллическая и зернограничная структуры для обычных материалов практически не зависят друг от друга и могут характеризоваться и изучаться раздельно. Для наноструктурных материалов такое разделение структур теряет смысл: структурное состояние характеризуется комплексом объемной, граничной и поверхностной структур. С уменьшением размера зерен наноматериалов объемная, граничная и поверхностная структуры должны становиться все более взаимосвязанными и зависящими от размера зерна. Так, в нанокристаллическом Se экспериментально обнаружено, что с уменьшением размера зерна изменяются параметры и степень тетрагональности кристаллической решетки [16].

Учет поверхностных структурных состояний важен для низкоразмерных систем, у которых объемная доля атомов, примыкающих к свободной поверхности, сравнима с объемной долей атомов внутри объема образца — наночастиц, нанонитей и нанопленок. Кристаллические, квазикристаллические или аморфные материалы, содержащие нанопоры, среднее расстояние между которыми порядка десяти нанометров, также можно отнести к наноструктурным (нанопористым) материалам [3], и для них учет внутренних поверхностных состояний является также принципиальным.

Сочетание объемных и граничных структурных состояний дает основание говорить о возможности существования таких наноструктурных материалов, как нанокристаллические с аморфными, квазикристаллическими и кристаллическими границами; наноквазикристаллические с квазикристаллическими и аморфными границами и, наконец, наноаморфные материалы.

Граничные структурные состояния должны иметь не менее разупорядоченную атомную структуру, чем объемный материал. Например, квазикристаллические зерна могут иметь границы с квазикристаллической или аморфной структурой. В противном случае такой материал следует рассматривать как композиционный. Например, если при компактировании аморфного порошка произойдет поверхностная кристаллизация наночастиц, то будет получен композиционный наноаморфный материал с нанокристаллическими границами.

В соответствии с определением наноструктурных материалов, приведенным выше, к ним не относятся материалы, структурные составляющие которых имеют наноскопические размеры, но расстояние между которыми превышает 100 нм. Например, традиционные

дисперсно-упрочненные сплавы, содержащие нанокристаллические включения иных фаз, объемная доля которых мала (не более 10%), не относятся, по-видимому, к наноструктурным материалам. Если аморфные сплавы содержат нанокристаллические включения, но их объемная доля намного меньше единицы, то такие материалы следует называть аморфнонанокристаллическими или аморфными сплавами с нанокристаллическими включениями. Но если объемная доля нановключений велика и среднее расстояние между ними порядка 10 нм, то правильно называть их наноаморфнокристаллическими материалами [32], и они также должны являться представителями наноструктурных материалов (например, сплавы типа Finemet [5]).

Гетерофазность обобщенного структурного состояния заключается в наличии в материале различных объемных структурных состояний, различных граничных (поверхностных) или одновременно различных объемных и граничных (поверхностных) состояний. Важным представителем гетерофазных наноструктурных материалов являются наноаморфнокристаллические и наноаморфноквазикристаллические сплавы на циркониевой (алюминиевой) основе [33], получаемые закалкой из расплава.

Важный этап классификации — учет различных распределений и морфологий структурных или фазовых составляющих [2], а именно пластинчатых, столбчатых и равноосных форм элементов объемных многофазных структур с разными типами граничных структур. Аналогичное рассмотрение различных морфологий и распределений возможно и для структурных составляющих граничных и поверхностных гетерофазных структур — полосчатых, линейчатых и равноосных двумерных структурных составляющих.

В.2. Закалка из расплава

В настоящее время наиболее широко применяется несколько методов закалки из расплава, позволяющих в различных своих модификациях получать нанокристаллические сплавы в виде лент толщиной до 100 мкм и шириной до 300 мм [34]:

1) закалка цилиндрической струи расплава на быстровращающемся диске;

2) закалка плоской струи на быстровращающемся диске;

3) закалка струи во вращающиеся валки;

4) экстракция расплава.

Наиболее распространенным из них является метод спиннингования [35], при котором расплав подается под давлением на быстро вращающийся диск-холодильник (рис. В.11). В результате мы имеем дело с лентой толщиной от 20 до 100 мкм, имеющей структуру, которая зависит от состава сплава и скорости охлаждения. Несмотря на кажущуюся простоту, процесс спиннингования достаточно сложен,

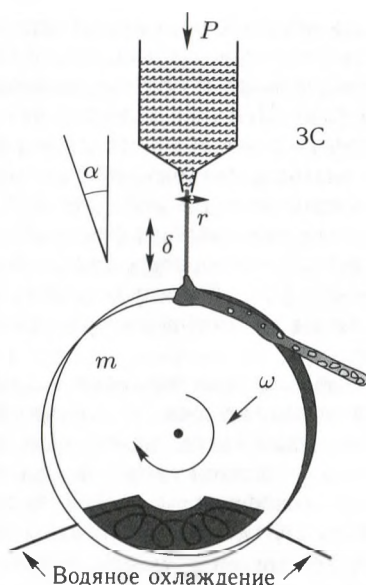


Рис. В.11. Схема установки для спиннингования расплава с технологическими параметрами воздействия на структуру и свойства ЗЖС-НС: P — избыточное давление, r — ширина отверстия сопла, δ — величина воздушного зазора, ω — скорость вращения закалочного диска, m — материал закалочного диска, α — угол под которым расположено сопло, T — температура охлаждающей жидкости, ЗС — закалочная среда (инертный газ, вакуум, воздух)

а эффективная скорость закалки определяется значительным числом технологических параметров (см. рис. В.11).

Расплав, прежде чем начать кристаллизаться, должен переохладиться ниже равновесной температуры кристаллизации, поскольку существует энергетический барьер для образования зародыша кристаллической фазы. Степень переохлаждения расплава зависит от нескольких факторов, включающих первоначальную вязкость расплава, скорость ее возрастания по мере снижения температуры, температурную зависимость разности свободных энергий переохлажденного расплава и кристаллической фазы, энергию межфазной границы «расплав–кристалл», объемную плотность центров гетерогенного зародышеобразования кристаллов и, наконец, реальную скорость охлаждения расплава. Скорость роста кристаллов в металлических расплавах очень высока, поэтому подавление процессов кристаллизации возможно только в случае высокоэффективного отвода тепла в окружающую среду. Кроме того, при увеличении скорости охлаждения сокращается температурный интервал кристаллизации [36].

По мере возрастания скорости охлаждения происходит существенное изменение формирующейся кристаллической структуры. Снача-

ла происходит заметное измельчение поликристаллической структуры, а затем, в зависимости от состава сплава, расширяется растворимость компонентов в твердом растворе и могут формироваться метастабильные кристаллические фазы. Наконец, если скорость охлаждения очень высока, из-за недостатка времени кристаллизация полностью подавляется, а сдвиговая вязкость системы при охлаждении непрерывно и плавно растет. В окончательном виде атомная структура, присутствующая жидкому состоянию, удаляется от термодинамического равновесия, и при так называемой температуре стеклования T_g оказывается гомогенно замороженной [37]. Формирующееся при этом аморфное состояние является одним из ключевых при проведении закалочных экспериментов.

В соответствии с кинетическим подходом к процессу аморфизации любой металлический сплав, содержащий как минимум более нескольких процентов второго компонента, может быть аморфизирован при достижении определенной высокой скорости охлаждения [38]. Таким образом, склонность к аморфизации сплава заданного химического состава характеризуется критической скоростью охлаждения $v_{кр}$, что применительно к методу спиннингования соответствует критической толщине закаливаемой ленты $t_{кр}$ [35]. Для предельной скорости охлаждения 10^6 град/с, которой можно достичь при спиннинговании, значение $t_{кр}$ для большинства аморфизируемых систем составляет, как правило, до 70–80 мкм [39].

Следует отметить, что за последние годы был обнаружен ряд легко аморфизирующихся многокомпонентных металлических систем (главным образом, на основе Pd–Cu, Ti–Zr, Zr–Cu, Mg–Cu), для которых значения $v_{кр}$ оказались столь низкими, что их удается получить в виде массивных прутков и слитков [40]. Однако подавляющее большинство аморфных и нанокристаллических сплавов, имеющих практическое применение, удается получить только в виде ленты толщиной несколько десятков микрон.

Целью всех методов получения аморфных и нанокристаллических сплавов путем закалки из расплава является, по существу, попытка донести с максимально возможной скоростью некоторое количество расплава до надежного контакта с холодной и быстро отводящей тепло поверхностью (диск-холодильником на рис. В.11), чтобы получить эффективное и однородное распределение расплава на этой поверхности и обеспечить надежный тепловой контакт. Чем выше значение $v_{кр}$ для данного сплава, тем меньше должна быть толщина закаливаемого сечения твердого тела и меньше длина теплопереноса. Достигаемая на практике скорость охлаждения, очевидно, является функцией коэффициента теплопередачи. Для метода спиннингования коэффициент теплопередачи составляет $\approx 10^5$ Вт/м² · К [35].

Кроме того, важным при закалке является продолжительность контакта τ с теплопроводящей поверхностью. Значение τ для получения

аморфного или нанокристаллического состояния должно быть таковым, чтобы материал мог быть закален до температуры, близкой к T_g , и даже до еще более низкой температуры, без нарушения контакта. Снижение τ приводит либо к тому, что материал будет кристаллизоваться непосредственно из расплава, либо, перейдя в аморфное состояние, будет кристаллизоваться затем во время относительно медленного охлаждения вследствие плохого контакта с диском-холодильником [41].

Закалка расплава на вращающемся диске-холодильнике — быстропротекающий процесс, зависящий от многих физических и технологических параметров, большинство из которых указано на рис. В.11. Изменяя или корректируя эти параметры, мы имеем возможность получить оптимальные условия закалки из расплава и целенаправленно влиять на структурное состояние полученных материалов заданного химического состава. Вместе с тем, создание оптимальной технологии для каждого данного сплава на данной установке становится серьезной исследовательской задачей. Имеющиеся эмпирические зависимости, опытные результаты, полученные на других установках, могут указать только направление поиска оптимальных условий закалки на конкретной исследовательской установке вследствие сложности и многофакторности эксперимента, невозможности полностью воспроизвести все параметры, влияющие на процесс закалки из расплава.

В.3. Классификация нанокристаллов, формирующихся при закалке из расплава

Процесс перехода из жидкого (аморфного) состояния в нанокристаллическое можно рассматривать как переход типа «порядок—беспорядок» [42]. В принципе, его можно осуществить либо в процессе охлаждения из расплава с определенной скоростью, близкой к критической, либо при тепловом или деформационном воздействии на твердофазное аморфное состояние, полученное, в свою очередь, закалкой из расплава. При этом процесс кристаллизации проходит в условиях постоянного подвода тепла (при постоянной или при непрерывно возрастающей температуре) с учетом дополнительной тепловой энергии, выделяющейся в процессе кристаллизации. В результате этого в системе в большинстве случаев возникает на определенном этапе термической или деформационной обработки структура, состоящая из двух явно выраженных структурных составляющих: аморфной и нанокристаллической [43]. Характер структуры в этом случае в определенной степени зависит от скорости закалки из расплава и последующего нагрева, а также температуры и атмосферы отжига или же от параметров деформационного воздействия.

Совершенно иной морфологический тип структуры можно реализовать при осуществлении ранних стадий кристаллизации в условиях резкого охлаждения расплава, при котором происходит эффективный теплоотвод от кристаллизующейся системы. Подобные аморфно-

Типы НК	Описание	Метод получения	Структура
I тип	Полная кристаллизация при ЗЖС	ЗЖС	
II тип	Частичная кристаллизация при ЗЖС	ЗЖС	
III тип	Кристаллизация при отжиге аморфного состояния, полученного ЗЖС	ЗЖС+ТО	
IV тип	Нанокристаллизация при деформации аморфного состояния, полученного ЗЖС	ЗЖС+МПД	

Рис. В.12. Общая классификация нанокристаллов (НК) при закалке из жидкого состояния (ЗЖС); ТО — термическая обработка, МПД — мегапластическая деформация (интенсивная)

кристаллические образования изучены еще крайне мало, но механические свойства, реализуемые при этом, можно отнести к разряду уникальных [44].

В принципе, при закалке из расплава в зависимости от значения $v_{кр}$ и параметров теплоотвода возможна реализация четырех различных сценариев и соответственно получение четырех различных по структуре и свойствам типов нанокристаллов [11] (рис. В.12):

1. Кристаллизация жидкой фазы полностью реализуется в процессе закалки из расплава, и мы имеем дело с однофазной или многофазной нано- или субмикроструктурой (I тип нанокристаллов).

2. В процессе закалки из расплава возникает аморфное состояние, которое в процессе последующего охлаждения ниже точки T_g успевает частично или полностью кристаллизироваться. Возможен и другой вариант: кристаллизация осуществляется непосредственно из расплава одновременно с переходом других областей расплава в аморфное состояние. В результате формируется аморфно-нанокристаллическая структура (II тип нанокристаллов).

3. Закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния. В этом случае нанокристаллы можно получить в результате последующего теплового воздействия по соответствующим режимам (III тип нанокристаллов).

4. Закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния. В этом случае нанокристаллы можно получить в результате после-

дующего деформационного воздействия по соответствующим режимам (IV тип нанокристаллов).

Как мы видим, нанокристаллы I и II типов образуются в один этап (закалка из расплава), а нанокристаллы III и IV типов — в два этапа (закалка из расплава + термическая обработка или пластическая деформация). Предлагаемая выше классификация нанокристаллов, закаленных из расплава, которая была впервые предложена в работе [11], позволяет физически более обоснованно подойти к описанию структурных особенностей, присущих таким материалам. Важно подчеркнуть, что нанокристаллическое состояние, полученное путем закалки из расплава, всегда формируется по принципу «снизу вверх» (нанокристаллы растут из расплава или из аморфной матрицы), что роднит закалку из расплава с наиболее прогрессивными современными нанотехнологиями, построенными по тому же принципу [45].

Список литературы к введению

1. *Gleiter H.* Nanostructured Materials // Progress in Material Science. 1989. V. 33. P. 223–315.
2. *Gleiter H.* Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. P. 1–19.
3. *Gleiter H.* Nanostructured Materials: state of the art and perspectives // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 3–14.
4. *Андриевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры, термодинамика, фазовые равновесия, кинетические явления // ФММ. 1999. Т. 88, № 1. С. 50–73.
5. *Андриевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 2. Механические и физические свойства // ФММ. 2000. Т. 89, № 1. С. 91–112.
6. *Siegel R. W.* What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials? // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, Issue 10. P. 1097–1106.
7. *Wen S., Yan D.* Grain boundary in some nanophase materials // Ceramics Intern. 1995. V. 21. P. 109–112.
8. Сборник тезисов докладов участников Второго международного форума по нанотехнологиям (6–8 октября 2009 г.) — Б. М.: Б. И., 2009. — 728 с.
9. *Глезер А. М.* О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации // Известия РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71, № 12. С. 1764–1772.
10. *Glezer A. M., Pozdnyakov V. A. et al.* Structure and mechanical properties of liquid-quenched nanocrystals // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225–227. P. 781–786.
11. *Глезер А. М.* Особенности структуры и механического поведения нанокристаллов, полученных закалкой из жидкого состояния // Материаловедение. 1999. № 3. С. 10–19.
12. *Глезер А. М.* Функциональные нанокристаллические материалы технического и медицинского применения // Сб. науч. трудов Российской

- школы-конференции молодых ученых и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения». — Белгород: Изд-во БелГУ, 2006. — С. 23–33.
13. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией — М.: Лотос, 2000. — 271 с.
 14. *Глезер А. М., Пермякова И. Е., Громов В. В., Коваленко В. В.* Механическое поведение аморфных сплавов. — Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. — 214 с.
 15. *Gleiter H.* Nanoglasses: A Way to Solid Materials with Tunable Atomic Structures and Properties // *Mater. Sci. Forum. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation IV* / Eds.: Yu. Estrin and H. J. Maier. 2008. V. 584–586. Part 1. P. 41–48.
 16. *Lu K.* Nanocrystalline Metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure and properties // *Mater. Sci. Eng. Reports*. 1996. V. R16. P. 161–221.
 17. *Мильман Ю. В., Гончарова И. В.* // Перспективные материалы. — М.: МИСиС, 2009. — Т. 3. — С. 5–54.
 18. *Конева Н. А., Жданов А. Н., Козлов Э. В.* Физические причины высокой прочности ультрамелкозернистых материалов // *Известия РАН. Сер. физ.* 2006. Т. 70, № 4. С. 577–580.
 19. *Pozdnyakov V. A.* Generalized size-dependent structural states of materials with an ultrafine structure // *Crystallography Reports*. 2003. V. 48, № 4. P. 701–704.
 20. *Штремель М. А.* Прочность сплавов. — М.: МИСиС, 1997. — Т. 2. — 526 с.
 21. *Кайбышев О. А., Валиев Р. З.* Границы зерен и свойства металлов. — М.: Металлургия, 1987. — 214 с.
 22. *Валиев Р. З., Исламгалиев Р. К.* Структура и механическое поведение ультрамелкозернистых металлов и сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации // *ФММ*. 1998. Т. 85, № 3. С. 161–177.
 23. *Clarke D. R.* On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1987. V. 70, Issue 1. P. 15–22.
 24. *Шабашов В. А., Овчинников В. В., Мулюков Р. Р., Валиев Р. З., Филиппова Н. П.* Об обнаружении «зернограницной фазы» в субмикрористаллическом железе мессбауэровским методом // *ФММ*. 1998. Т. 85, вып. 3. С. 100–112.
 25. *Doudin B., Ansermet J. Ph.* A new method to construct nanostructured materials of controlled morphology // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6, Issues 1–4. P. 521–524.
 26. *Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W.* Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. P. 1951–1953.
 27. *Inoue A.* Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 53–64.
 28. *Sutton A. P.* Irrational tilt grain boundaries as one-dimensional quasicrystals // *Acta Metall.* 1988. V. 36, Issue 5. P. 1291–1299.

29. *Gratias D., Thalal A.* Hidden symmetries in general grain boundaries // *Phil. Mag. Lett.* 1988. V. 57, Issue 2. P. 63–68.
30. *Овидько И. А.* Квазипериодические границы зерен и межзеренное скольжение в кристаллических и квазинанокристаллических твердых телах // *ФТТ.* 1997. Т. 39, № 2. С. 306–312.
31. *Бреховских С. М.* Научные основы материаловедения. — М.: Наука, 1981. — С. 63–75.
32. *Пащенко Н. В., Таланов В. М.* Классификация и свойства структурных состояний кристаллов // *Кристаллография.* 1995. Т. 40, № 6. С. 973–988.
33. *Fan C., Li C., Inoue A., Haas V.* Deformation behavior of Zr-based bulk nanocrystalline amorphous alloys // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. R3761–R3763.
34. Аморфные металлические сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. Ф. Е. Люборского. — М.: Металлургия, 1987. — 584 с.
35. *Филонов М. Р., Аникин Ю. А., Левин Ю. Б.* Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. — М.: МИСиС, 2006. — 327 с.
36. *Борисов В. Т.* Теория двухфазной зоны металлического слитка. — М.: Металлургия, 1987. — 224 с.
37. *Золотухин И. В., Калинин Ю. Е.* Аморфные металлические сплавы // *УФН.* 1990. Т. 160, № 9. С. 75–110.
38. *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. — М.: Металлургия, 1987. — 328 с.
39. Быстрозакаленные металлы: Сб. науч. тр. / Под ред. Б. Кантора. — М.: Металлургия, 1983. — 470 с.
40. *Inoue A.* Bulk Amorphous Alloys // *Amorphous and nanocrystalline materials: Preparation, properties and applications (Advances in materials research)* / Eds.: A. Inoue, K. Hashimoto. — Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 2001. — P. 1–51.
41. *Wang G. X., Matthus E. F.* Experimental investigation of the planar flow casting process // *J. Heat Trans.* 1996. V. 118, № 1. P. 157–163.
42. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов — Л.: Наука, 1972. — 424 с.
43. *Глезер А. М.* Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Российский хим. журн.* 2002. Т. XLVI, № 5. С. 57–63.
44. *Глезер А. М., Чичерин Ю. Е., Овчаров В. П.* Структура и механические свойства сплавов Fe–Cr–B при переходе из аморфного состояния в кристаллическое // *ФММ.* 1987. Т. 64, № 6. С. 1106–1110.
45. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / Eds. A. S. Edelstein, R. C. Kamarata. — Bristol: Institute of Physics, 1996. — 596 p.

Глава 1

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПРОЦЕССЕ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА (I ТИП НАНОКРИСТАЛЛОВ)

1.1. Основные особенности структуры и свойств

Структура. Основными структурными особенностями быстрозакаленных кристаллических материалов, к которым приводит закалка из жидкого состояния, являются следующие [1–3]: снижение концентрационных неоднородностей; формирование очень мелкого зерна (более дисперсной структуры); возникновение сильно развитой субзеренной структуры; значительное увеличение предела растворимости; образование пересыщенных твердых растворов и новых метастабильных фаз; неравновесное состояние межфазных и межзеренных границ; возможность образования высокой концентрации закалочных вакансий и дефектов, образовавшихся при их коалесценции.

Размер зерна материалов, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава, изменяется от десятков нанометров до десятков микрон, а размер субзеренной структуры соответственно имеет более мелкий масштаб. В продуктах закалки из расплава выявляется четыре структурных зоны. Зона замораживания — микродисперсная структура, образующаяся в результате множественного зарождения кристаллов и прилегающая к закалочной поверхности. Зона столбчатой структуры — система сильно вытянутых зерен, занимающая, как правило, основную часть сечения образца. Непосредственно у закалочной поверхности она направлена по нормали к ней, а затем отклоняется в сторону движения ленты или волокна. В средней части сечения образца, как правило, формируется дендритная или дендритно-ячеистая структура. Четвертая зона, которая может возникнуть при кристаллизации, — область равноосных случайно ориентированных нанозерен.

К другим важным особенностям структуры зерен следует отнести:

1) существование сильно развитой субзеренной структуры различной степени совершенства;

2) наблюдение неравновесной структуры границ зерен, о чем свидетельствует сильно развитая поверхность границ зерен, содержащая высокую плотность дислокаций, и часто меняющаяся ориентация их плоскости;

3) высокую термическую стабильность границ зерен;

4) избирательный высокотемпературный рост зерен, сопровождающийся усилением кристаллографической текстуры, которая в закаленном состоянии выражена весьма слабо (квазивторичная рекристаллизация).

Закалка из расплава включает в себя стадию быстрой кристаллизации. При этом эффективная скорость охлаждения складывается из произведения температурного градиента на фронте кристаллизации и линейной скорости перемещения фронта кристаллизации (межфазной границы расплав–кристалл). В зависимости от соотношения температурного градиента и скорости перемещения фронта возможно формирование, по мере увеличения эффективной скорости закалки, либо дендритного, либо дендритно-ячеистого, либо плоского фронта кристаллизации [4] (рис. 1.1). Как показали эксперименты [5], практически всегда затвердевание при спиннинговании расплава осуществляется движением дендритно-ячеистого фронта кристаллизации, что обусловлено существованием зоны концентрационного переохлаждения расплава. Как следствие этого внутри зерен образуются дендритные ячейки, размер которых примерно на порядок меньше размера зерна (рис. В.6). Границы зерен и границы ячеек образуют две разномасштабные подсистемы, не всегда совпадающие одна с другой. Причиной подобного несовпадения является, по-видимому, то обстоятельство, что

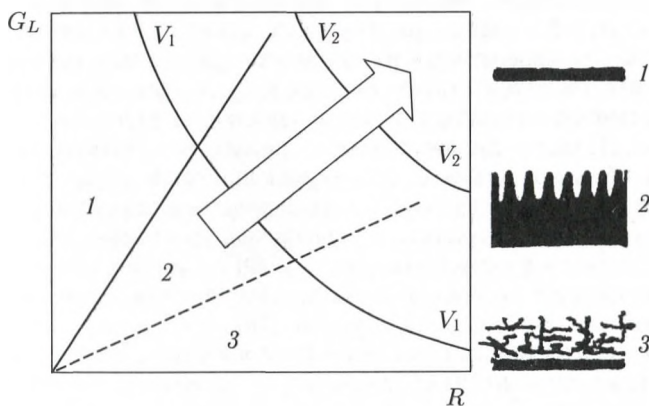


Рис. 1.1. Диаграмма возможных механизмов кристаллизации в зависимости от температурного градиента на фронте кристаллизации G_L и линейной скорости перемещения фронта кристаллизации R : 1 — плоский фронт кристаллизации, 2 — дендритно-ячеистый фронт кристаллизации, 3 — дендритный фронт кристаллизации. Справа показана схема соответствующих структур

границы зерен способны к консервативной перестройке под действием закалочных напряжений, а границы ячеек — нет. При термических воздействиях происходит диффузионное растворение дендритных ячеек и полное выравнивание химического состава.

В быстро закаленных материалах часто отмечается (например, [6]), два вида дендритных ячеек (рис. В.6). В первом случае ячейки имеют форму, близкую к правильным шестиугольникам, и связаны с продвижением фронта кристаллизации от контактной поверхности. Когда толщина ленты достаточно велика (более 20–25 мкм), фронт кристаллизации формируется также в отдельных локальных областях на контактной поверхности и дендритные ячейки имеют характерную веерообразную форму с вершинами на свободной поверхности.

Формирующиеся в процессе быстрой закалки дефекты условно можно разделить на две группы [7]: дефекты, обусловленные избыточными вакансиями, и дефекты, связанные с релаксацией возникающих в процессе закалки напряжений. Наиболее характерной чертой структуры многих быстро закаленных сплавов является высокая плотность дислокационных призматических петель малых размеров, образованных в результате коалесценции вакансий (рис. В.7). Средний размер петель в зависимости от сплава и условий закалки колеблется в интервале 20–40 нм. Объемная плотность петель порядка 10^{11} – 10^{12} мм⁻³. Расчет концентрации вакансий в решетке при температуре плавления на основании данных о среднем размере и плотности петель дает величину $(1\text{--}2) \cdot 10^{-4}$, что находится в хорошем соответствии с теоретическими расчетами для ОЦК-металлов.

Важными являются особенности образующихся при закалке дислокационных петель. Во-первых, призматические петли с большей вероятностью образуются на границах зерен и дендритных ячеек. Кроме того, по мере отжига их концентрация сначала несколько возрастает. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что значительная часть неравновесных вакансий после закалки из расплава сохраняется в решетке. Помимо дислокационных петель избыточные закалочные вакансии образуют нано- и субмикроскопические поры размером до 0,1 мкм, а в случае материалов с низкой энергией дефектов упаковки — тетраэдры дефектов упаковки. В упорядоченных сплавах внутри петель образуются диски антифазных границ (АФГ). Следует также отметить, что в ряде сплавов дислокационные призматические петли закалочного происхождения вообще не образуются. Это, как правило, сплавы, претерпевающие фазовые превращения (упорядочение, распад), или сплавы, в которых легко могут образовываться комплексы «вакансия–атом» твердого раствора. В этих случаях вакансии удерживаются в твердом растворе или сегрегируют на межфазных границах.

Релаксация возникающих при закалке напряжений приводит к образованию высокой плотности дислокаций. Широкий диапазон температур, при которых происходит зарождение и развитие дислокаций,

обуславливает широкий спектр возникающих дислокационных структур: от дислокационных скоплений до субграниц (рис. В.4). Границы субзерен и дендритных ячеек часто совпадают, из-за того что именно на границах ячеек в основном происходит образование дефектов при закалке.

При отжиге сплавов, закаленных из расплава, был обнаружен эффект аномального уменьшения размера зерна [8], причина которого состоит в образовании сетки малоугловых границ, металлографически сходных с первичными границами зерен.

При изучении быстрозакаленных сплавов Fe–Cr–Al были выявлены четыре характерных типа структуры [8]. По мере увеличения скорости охлаждения наблюдали: 1) разветвленные дендриты; 2) ячейки с малоугловыми границами; 3) зерна, содержащие параллельные полосы вакансионных дислокационных петель вдоль направлений $\langle 100 \rangle$; 4) однородные зерна без характерных особенностей.

Расширение области существования ГЦК γ -фазы в бинарных Fe_{100-x}C_x ($x = 0-17$) и псевдобинарных (Fe_{1-x}M_x)₉₂C₈ сплавах (M = Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pt; $x < 0,4$) наблюдали в образцах, полученных спиннингованием в атмосфере аргона. Показано, что параметр решетки аустенита нелинейно изменяется с увеличением содержания углерода в сплаве. Увеличение параметра решетки связывают с увеличением количества растворенного в аустените углерода, а уменьшение — с выделением цементита [9].

Фазовые превращения. Закалка из расплава может оказывать сильное влияние на условия реализации и характер протекания структурных фазовых превращений различного типа.

Интересен характер протекания упорядочения и возможность его подавления при скоростной закалке из расплава. В [10] изучались быстрозакаленные сплавы Fe–Al, в которых атомное упорядочение может происходить как фазовый переход первого или второго рода. В зависимости от состава в исследованных сплавах образуются сверхструктуры B2 и DO₃. Проведенные эксперименты показали, что путем закалки из расплава подавить атомное упорядочение, протекающее как фазовый переход второго рода практически невозможно. Можно лишь частично уменьшить степень дальнего порядка. Процесс упорядочения по механизму фазового перехода первого рода можно либо полностью подавить, либо изменить характер его протекания. Так, в сплаве Fe–22 ат. % Al закалка из расплава приводит к подавлению равновесного перехода первого рода $A2 \rightarrow DO_3 + A2$ и вызывает фазовый переход $A2 \rightarrow B2 + A2$, который характерен для сплава с более высоким содержанием алюминия [10, введение: 11].

Наблюдается ряд интересных особенностей строения АФГ в сверхструктурах, закаленных из расплава.

1. Возникновение или исчезновение эффектов локальной деформации кристаллической решетки в приграничных областях. Можно

утверждать вполне определенно, что наблюдаемые эффекты непосредственно связаны с реализацией очень высоких скоростей охлаждения и с сегрегацией избыточных вакансий на термических АФГ.

2. «Двухфазный» характер коалесценции АФГ при отжиге. В процессе коалесценции доменов в пределах одного зерна сосуществуют как бы две «фазы»: участки исходной структуры с малым размером доменов и участки структуры с укрупненными доменами. «Фаза» с укрупненными доменами растет за счет другой «фазы» по мере увеличения длительности отжига от границ зерен.

3. Вытянутая форма АФГ. В сплавах с не очень высокой точкой Курнова структура АФГ часто имеет не равноосную, а вытянутую форму. Столь странная морфология доменов быстро устраняется при отжиге как только заметными становятся эффекты коалесценции.

В некоторых случаях (сплавы Fe-Co, Fe-Cr-Al) после быстрой закалки наблюдаются эффекты ближнего упорядочения, которые отсутствуют в обычном состоянии [B11]. При этом, как правило, в структуре почти полностью отсутствуют дислокационные призматические петли закалочного происхождения. Можно предполагать, что определяющую роль в формировании вышеупомянутого ближнего порядка играют избыточные вакансии, выступая в качестве дополнительного компонента.

Как правило, закалка из расплава подавляет выделение избыточных фаз и способствует стабилизации пересыщенного твердого раствора. Однако в работе [8] сообщается об обратном эффекте — стимулировании закалкой выделения новой фазы в сплаве Fe-23 % Cr-10 % Al. Непосредственно после закалки из расплава в этом сплаве наблюдалось значительное количество фазы Cr_2Al , образующей каркас из пластинчатых выделений по границам дендритных ячеек [8]. У хрома и алюминия коэффициент распределения в железе больше единицы, поэтому происходит обогащение этими элементами границ ячеек. Кроме того, процессу выделения фазы по границам ячеек также способствует большая плотность призматических петель на этих границах. В сплавах Al-Fe, закаленных из жидкости, также происходит выделение нанокристаллов избыточной фазы по границам дендритных ячеек [10, B11].

Спиннингование сплавов Fe-17 ат. % Mo и Fe-17 ат. % W использовали для получения модулированных структур, типичных для спинодальной области диаграмм состояния [11]. В этих сплавах, полученных традиционными методами, спинодальный распад не наблюдается, так как сплавы с предельной концентрацией твердых растворов находятся вне области спинодального распада. Значительное увеличение пересыщения твердых растворов при закалке из жидкого состояния позволило попасть внутрь спинодальной области. Старение сплавов с модулированной структурой приводит к выделению стабильных фаз: η -фазы в сплаве Fe-Mo и λ -фазы в сплаве Fe-W.

Особенности кинетики и морфологии бездиффузионных (мартенситных) превращения для первого типа нанокристаллов наиболее

систематично и подробно изучены в сплавах классической бинарной системы Fe–Ni [12–14]. Как и в быстрозакаленном железе мартенсит в сплавах Fe–(0–20) % Ni имел вид пакетов, состоящих из рек с малоугловыми границами. Но в отличие от быстрозакаленного железа или закаленных в твердом состоянии сплавов Fe–Ni, многие рейки содержали группы тонких параллельных внутренних двойников шириной 1 нм, параллельных {112} и подобных двойникам, наблюдаемым обычно в реечном мартенсите легированных сталей. Малый размер зерен аустенита, образующихся при кристаллизации в условиях скоростного охлаждения, вызвал значительное понижение температуры M_n начала мартенситного превращения, достигающее 250 К для сплава Fe–16 % Ni. В сплавах, содержащих (16–20) % Ni, понижение M_n было значительно меньше. Сплавы с (20–40) % Ni после закалки из жидкого состояния имели при комнатной температуре структуру остаточного аустенита с размером зерна 1–5 мкм. Исследования, выполненные на закаленном из жидкого состояния сплаве Fe–31 % Ni, показывают, что формирование нанокристаллической структуры высокотемпературной γ -фазы приводит к подавлению образования при последующем охлаждении изотермического и поверхностного мартенсита, а температура начала атермического превращения заметно снижается [15]. Существенная неоднородность концентрации никеля по толщине ленты приводит к различным условиям протекания превращения по сечению ленты.

В сплавах Fe–Mo–C при низком содержании углерода наблюдается как реечный мартенсит, так и двойникованный [1]. Доля остаточного аустенита возрастает с повышением содержания C и Mo. Таким образом, и значение M_n , и морфология мартенсита зависят от скорости охлаждения и состава. Было показано, что структура мартенсита в тонких пленках сплавов на основе железа и в массивном материале различна [1]. В [15, 16] изучены структурные особенности и мартенситные превращения в сплавах систем квазибинарных разрезов TiNi–TiCu и TiNi–TiFe с памятью формы, полученных методом спиннингования. Наиболее радикальные микроструктурные изменения как в аустените, так и при последующем мартенситном превращении происходят в сплавах с содержанием Cu ≥ 25 %. При скорости закалки 10^5 град/с в микронных зернах обнаруживаются нанозерна. При такой скорости закалки в сплавах с $28 \leq \text{Cu} \leq 34$ ат. % образуется преимущественно нанозеренная структура с размером зерна ~ 30 нм аустенитной фазы и, как следствие, наноструктурная мартенситная фаза. Построены диаграммы мартенситных превращений быстрозакаленных сплавов, установлены последовательности и критические температуры прямых и обратных мартенситных превращений в них.

Механические свойства. Все обсуждаемые в данном разделе сплавы на основе железа, как правило, являются хрупкими после обычной термической обработки. Закалка из расплава существенно повышает их

пластичность. В некоторых случаях наблюдается даже вязко-хрупкий переход [17]. Характерно, что наряду с повышением пластичности при закалке из расплава существенно возрастает и прочность быстрозакаленных сплавов.

Тот факт, что закалка из расплава одновременно повышает и прочность, и пластичность металлических материалов вовсе не является парадоксальным, как ошибочно считают некоторые исследователи [18, 19]. В соответствии с хорошо известным соотношением Холла–Петча [введение, 5] рост деформирующих напряжений, безусловно, связан со снижением при закалке из расплава размера зерна и с появлением развитой внутризеренной субструктуры, свободной от дальнедействующих полей напряжений. Рост пластичности также обусловлен этими же структурными причинами, которые могут быть дополнены рядом других (подавление атомного упорядочения, гомогенизация состава на микроуровне и т. п.). Если принять за критерий склонности к пластическому течению широко распространенный параметр — температуру вязко-хрупкого перехода, то из модифицированного классического уравнения Стро–Трефилова следует [20]:

$$T_{\text{вх}} = A - Bd^{-1/2},$$

где $T_{\text{вх}}$ — температура вязко-хрупкого перехода, d — размер зерна и A и B — физические константы, не зависящие от размера зерна.

Следовательно, температура вязко-хрупкого перехода должна линейно снижаться со снижением параметра $d^{-1/2}$.

Магнитные свойства. Закалка из расплава существенно влияет на магнитные свойства материалов. Если вынести за скобки аморфное состояние, которое приводит к кардинальному изменению магнитных свойств, формирование нанокристаллической структуры с новыми метастабильными фазами и необычной кристаллографической текстурой заметно сказывается на магнитно-мягких и магнитно-твердых структурно-чувствительных свойствах. В качестве примера следует привести магнитно-твердые сплавы Nd–Fe–B. Закалка из расплава кардинальным образом повышает практически важные магнитные характеристики этих уникальных сплавов [21, 22]. Но и для магнитно-мягких сплавов на основе железа, никеля и кобальта отмечается очевидный прогресс, особенно для свойств, измеряемых при высоких частотах [23]. Ниже мы детально рассмотрим влияние закалки из расплава на структуру и свойства важных в практическом отношении магнитных материалов.

1.2. Сплав сендаст (Fe–Si–Al)

Сплав железа с 10 ат. % Al и 16–17 ат. % Si, широко известный под названием «сендаст», введенным японскими исследователями, расположен на концентрационном треугольнике вблизи пересечения линий нулевых значений констант магнитной анизотропии K и магнито-

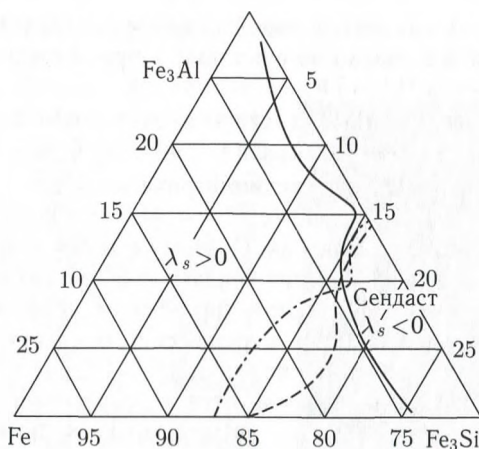


Рис. 1.2. Диаграмма состояний Fe-Fe₃Al-Fe₃Si: λ_s — константа магнитоstrictionии; K — константа магнитной анизотропии; μ_0 — начальная магнитная проницаемость. Сплошная линия — $K = 0$, штриховая — $\mu_0 = \max$, штрихпунктирная — $\lambda_s = 0$. Концентрация Fe, Al, Si, ат. %

стрикции λ_s (рис. 1.2). По этой причине он обладает уникально высокой магнитной мягкостью ($\mu_0 = 30\,000$, $\mu_{\max} = 200\,000$, $H_c \leq 1$ А/м) и представляется идеальным материалом для сердечников магнитных головок, поскольку сочетает высокий уровень магнитных свойств с высокой твердостью и износостойкостью. К сожалению, сплав чрезвычайно хрупок в широком температурном интервале, и его практическое использование вызывает серьезные трудности.

Процессы атомного упорядочения. Известно, что сплавы Fe-Si-Al в концентрационном треугольнике Fe-Fe₃Si-Fe₃Al, начиная с определенных концентраций Si и Al, представляют собой упорядоченные твердые растворы Si и Al в решетке α -Fe, причем атомы Si и Al в совокупности выполняют роль второго компонента в сверхструктурах B2 и DO₃, образующихся в различных температурно-концентрационных интервалах. Для всех сплавов разреза Fe₃Si-Fe₃Al (см. рис. 1.2) при комнатной температуре наблюдаются эффекты упорядочения по типу DO₃. С помощью высокотемпературных рентгеновских исследований, проведенных в [24], показано, что при охлаждении сплавов из области неупорядоченного ОЦК-твердого раствора A2 процессу упорядочения по типу DO₃ предшествует образование сверхструктуры типа B2. Критические температуры упорядочения T_x ($A2 \leftrightarrow B2$) и T_y ($B2 \leftrightarrow DO_3$) монотонно растут при замене атомов Al атомами Si. Последовательность фазовых превращений $A2 \leftrightarrow B2 \leftrightarrow DO_3$ при охлаждении сплавов, принадлежащих разрезу Fe₃Si-Fe₃Al, сохраняется для сплавов, содержащих менее 12,5 ат. % Si.

При более высоких концентрациях Si сверхструктура B2, согласно [24], образуется непосредственно из расплава, и при охлаждении в системе реализуется переход $B2 \rightarrow DO_3$.

Сендаст лежит несколько в стороне от разреза Fe_3Si-Fe_3Al . Его классический состав можно выразить как $Fe_{75-1,5}Si_{15+1,5}Al_{10}$, т.е. по существу он отличается от стехиометрического для сверхструктуры DO_3 состава $Fe_{75}(Si, Al)_{25}$ тем, что атомы железа в количестве 1,5 ат. % заменены в нем атомами кремния. Поэтому с точки зрения протекания процессов атомного упорядочения сендаст можно с небольшой погрешностью отождествить со стехиометрическим сплавом $Fe_{75}Si_{15}Al_{10}$. Для этого сплава, согласно [24], в процессе охлаждения из жидкого состояния должен реализоваться переход $B2 \rightarrow DO_3$ ($t = 1000-1050^\circ C$), причем сверхструктура B2 формируется непосредственно из расплава. Имеются, однако, исследования, авторы которых приходят к выводу об ином характере фазовых переходов в сендасте. Так, в [25] для сплава $Fe_{75}Si_{16}Al_9$ сделано заключение о наличии фазового перехода $A2 \rightarrow DO_3$ по мере его охлаждения от высоких температур. В [26] после закалки из расплава в сендасте вообще не обнаружено дальнего порядка. Этот результат противоречит данным работы [24], поскольку при выделении упорядоченной фазы непосредственно из расплава ее образование, видимо, нельзя подавить никакой, даже сверхскоростной закалкой (разумеется, при рассмотрении кристаллического, а не аморфного состояния).

На рис. 1.3 представлены мессбауэровские спектры «обычного» сендаста, полученного вакуумной выплавкой с последующим медленным охлаждением (около 100 град/ч) и полученного закалкой из распла-

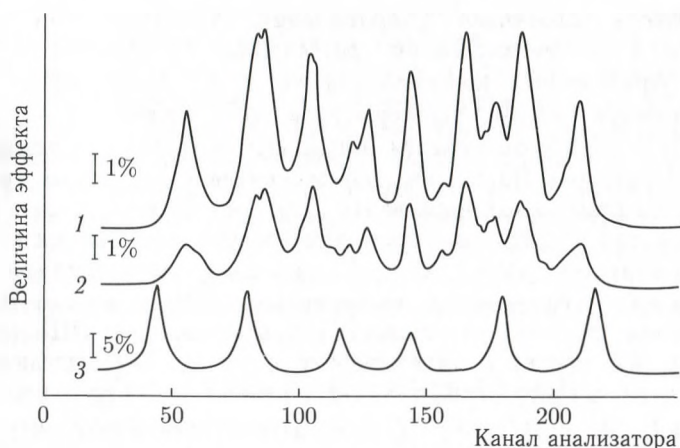


Рис. 1.3. Мессбауэровские спектры сендаста, полученного вакуумной выплавкой (а), закалкой из расплава (б) и чистого железа (в)

ва. На том же рисунке приведен спектр для чистого железа. Видно, что характер окружения в первой координационной сфере в сендасте, полученном обоими способами, практически одинаков, но ширина линий в случае закалки из расплава существенно больше. Образец закаленного сендаста в два раза тоньше, поэтому уширение линий не связано с возможным влиянием толщины исследованных образцов.

На рис. 1.4 приведена микроэлектроннограмма закаленного сплава, на которой видны сильные сверхструктурные рефлексы, свидетельствующие об упорядочении матрицы по типу DO_3 . Интенсивность сверхструктурных рефлексов с четными и с нечетными индексами достаточно высока и примерно одинакова, что в совокупности с данными мессбауэровских исследований (см. рис. 1.3) свидетельствует о близких и высоких значениях параметров дальнего порядка, характеризующих упорядочение по типу DO_3 в первой и во второй координационных сферах [27].

Темнопольные изображения одного и того же участка фольги закаленного сплава, полученные при действии сверхструктурных рефлексов различного типа, показаны на рис. 1.5. На рис. 1.5, а (действующий рефлекс 111) видна система термических антифазных границ (АФГ), формирующих структуру типа «швейцарского сыра», которая характерна для перераспределения атомов по двум подрешеткам упорядочения.

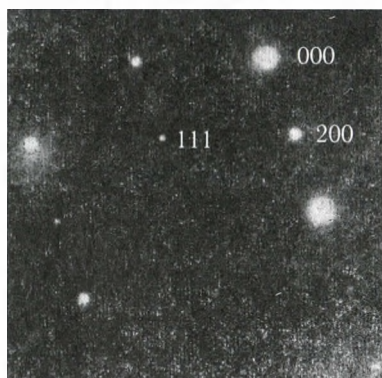


Рис. 1.4. Микроэлектроннограмма, соответствующая сплаву, который был получен закалкой из расплава. Рефлексы 200 и 111 являются сверхструктурными. Ориентировка фольги (110); 000 — нулевой рефлекс

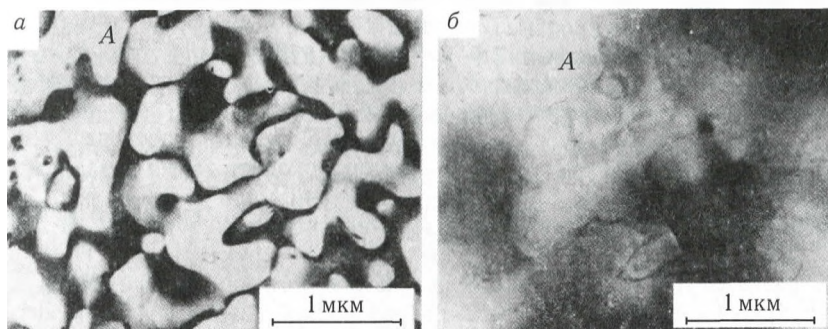


Рис. 1.5. Темнопольные изображения участка кристалла сплава сендаст при действии сверхструктурных рефлексов 111 (а) и 222 (б)

На рис. 1.5, б (действующий рефлекс 222) обычный дифракционный контраст от АФГ не возникает. Термические АФГ не обнаруживают заметной тенденции к расположению в определенных кристаллографических плоскостях и не формируют аномального дифракционного контраста при действии основных отражений. Эти особенности доменной структуры сохраняются и после отжига закаленного сплава во всем температурном интервале.

Изучение электронно-микроскопического контраста от АФГ выявило важную закономерность — при действии рефлекса 222 (и вообще любого сверхструктурного рефлекса с четными индексами) возникает слабый контраст от тех АФГ, которые формируют «нормальный» дифракционный контраст при действии сверхструктурных рефлексов с нечетными индексами (в рефлексе 111 на рис. 1.5). Этот слабый контраст заметен, например, на рис. 1.5, б (область А). Видно, что обнаруженный контраст носит полосчатый характер и не является следствием эффектов избирательного травления АФГ при получении тонких фольг, поскольку имеет дифракционную природу. В дальнейшем мы будем называть контраст на рис. 1.5 аномальным. После отжига при 300 °С и выше аномальный контраст полностью исчезает.

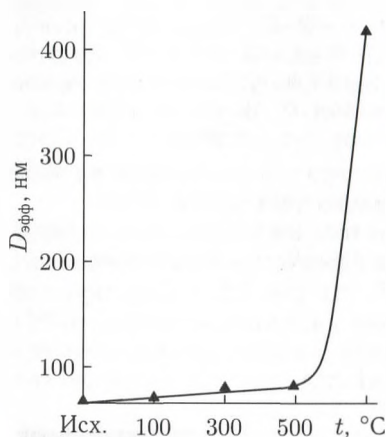


Рис. 1.6. Зависимость эффективного размера антифазных доменов от температуры изотермического отжига в течение 0,5 ч

Средний эффективный размер доменов $D_{эфф}$, разделенных границами, которые видны на рис. 1.5, а, составляет в зависимости от конкретного режима закалки из сплава от 50 до 100 нм. До температуры отжига 500 °С величина $D_{эфф}$ существенно не меняется, а затем происходит резкое возрастание $D_{эфф}$ (рис. 1.6), свидетельствующее о значительном увеличении при этой температуре подвижности доменных границ.

Образование сверхструктуры типа DO₃ (рис. 1.7) из неупорядоченного ОЦК твердого раствора А2 может происходить двумя различными способами. В первом случае при охлаждении из области фазы А2 ее появлению предшествует образование сверхструктуры В2. В этом случае процесс образования четырехдоменной структуры типа DO₃ как бы разбивается на два этапа, в результате чего внутри двухдоменной структуры «швейцарского сыра», образованной АФГ с вектором антифазного сдвига $a/2\langle 111 \rangle$ и сформировавшейся при фазовом переходе А2 → В2 [28], возникает более мелкая доменная структура «швейцарского сыра», но образованная АФГ с вектором антифазности $a\langle 100 \rangle$

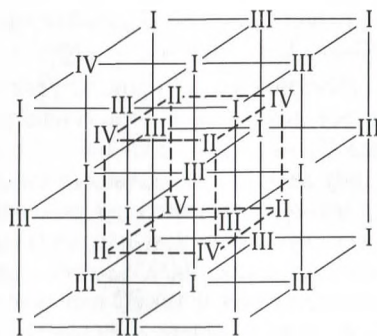


Рис. 1.7. Подрешетки упорядочения при образовании сверхструктур типа B2 и DO₃. Атомы Al и Si расположены в подрешетках II и IV (сверхструктура B2) или только в подрешетке IV (сверхструктура DO₃)

при фазовом переходе B2 → DO₃ [28]. Таким образом, при последовательном фазовом переходе A2 → B2 → DO₃ в кристалле возникает, по существу, доменная структура, аналогичная по своей морфологии той, которая формируется в сверхструктурах типа B2, но на двух разномасштабных уровнях работы [29].

Во втором случае сверхструктура типа DO₃ может возникнуть и непосредственно из неупорядоченного состояния. При переходе A2 → DO₃ в исходной матрице должно одновременно возникать четыре типа доменов и соответственно так называемая «пенная» структура, предсказанная Брэггом еще в 30-х годах [28]. Важно, что в этом случае эффективный размер доменов, ограниченных АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$, должен быть соизмерим с таковым для областей, ограниченных АФГ типа $a\langle 100 \rangle$ [28].

Снимки, представленные на рис. 1.5, показывают, что в исследуемом сплаве реализуется фазовый переход B2 ↔ DO₃, критическая температура которого, согласно прямым измерениям [24], составляет 1000–1050 °С. Наблюдающиеся на рис. 1.5 границы типа $a\langle 100 \rangle$ формируются именно при таком фазовом превращении. Заключение автора работы [25] о наличии в сендасте фазового перехода A2 ↔ DO₃ ошибочно, поскольку в этом случае после охлаждения сплава от высоких температур должны наблюдаться АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$ примерно такой же плотности, как и АФГ типа $a\langle 100 \rangle$. Судя по тому, что даже при столь высоких скоростях закалки, которые были использованы в данном исследовании, в структуре не наблюдается термических АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$, можно предположить, что их образование принципиально невозможно (при этом, естественно, мы не рассматриваем чрезвычайно маловероятный случай, когда зародыши кристаллической фазы имеют идентичную ориентацию). В связи с тем что упорядоченная фаза B2 возникает непосредственно из расплава, это находится в точном соот-

ветствии с данными высокотемпературных измерений [24] и означает по существу, что термические АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$ совпадают с границами зерен, сформировавшихся в процессе кристаллизации. Различие между температурой кристаллизации сендаста (1260 °C) и точкой фазового перехода $B2 \leftrightarrow DO_3$ (1000–1050 °C) невелико, для того чтобы предполагать осуществление полной аннигиляции АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$ при очень высоких температурах реализации фазового перехода $A2 \rightarrow B2$, поскольку объемная плотность АФГ типа $a\langle 100 \rangle$, возникших при температуре выше 1000 °C, очень велика.

Таким образом, упорядоченная фаза B2 в сплаве сендаст образуется при кристаллизации, и, следовательно, невозможно подавить в этом сплаве процессы атомного упорядочения, если, конечно, не рассматривать возможность перехода из кристаллического состояния в аморфное. В этой связи вывод работы [26] об отсутствии в быстрозакаленном сендасте атомного упорядочения следует признать неверным.

Перейдем к обсуждению природы обнаруженного нами аномального контраста на термических АФГ типа $a\langle 100 \rangle$. В целом морфология доменной структуры («кристаллографичность» АФГ и наличие эффектов приграничной деформации) в сендасте аналогичной той, которая наблюдается в сплавах Fe–Al [29] и отличается от доменной структуры, присущей термическим АФГ в сплавах Fe–Si [27]. Имеет место изотропная ориентация границ и отсутствуют эффекты приграничной локальной деформации, вызывающие появление полосчатого контраста от АФГ при действии основных отражений [27]. Таким образом, наблюдающийся на рис. 1.5 аномальный контраст нельзя связать с этими эффектами.

Одной из возможных причин формирования аномального контраста предполагаем проявление многолучевых динамических эффектов рассеяния электронов, при которых действующий рефлекс (в данном случае сверхструктурный с нечетными индексами) может в какой-то степени обладать характеристиками других действующих отражений (например, сверхструктурных с четными индексами). В этом случае следует, по-видимому, ожидать появления слабого остаточного контраста при формировании темнопольного изображения в тех рефлексах, которые при двухлучевых условиях рассеяния контраст от АФГ формировать не должны. При выполнении двухлучевых условий рассеяния для контраста от дефекта упаковки или АФГ имеем [30]

$$B_{hkl} = \frac{\pi V_c}{\lambda F_{hkl}} \operatorname{ctg} \varphi \sqrt{1 - \beta N},$$

где B_{hkl} — расстояние между двумя ближайшими темными или светлыми полосами на изображении дефекта при действии рефлекса hkl ; V_c — объем элементарной ячейки; λ — длина волны электронов; F_{hkl} — структурный фактор для данного отражения; φ — угол между плоскостью фольги и плоскостью расположения дефекта; $N = h^2 + k^2 + l^2$; $\beta = \lambda^2/4a^2$; a — параметр решетки.

Рассматривая отношение B_{hhl} для действующих рефлексов 222 и 111 для одного и того же участка АФГ с помощью приведенного выше выражения при $\beta = 1,113 \cdot 10^{-4}$, получаем

$$B_{222}/B_{111} = 1,15.$$

Измеренное экспериментально отношение B_{222}/B_{111} на рис. 1.5 также составляет 1,15, что означает соблюдение двухлучевых условий рассеяния в случае формирования аномального контраста. Следовательно, наблюдаемые эффекты нельзя связать с динамическим многолучевым рассеянием. Это заключение подтверждается результатами работы [31], где показано, что при действии отражения 111 или 222, в сплавах близкого состава и идентичного кристаллического строения при соблюдении точных брэгговских условий рассеяния вклад в экстинкционную длину от систематических отражений можно не учитывать.

Наконец, рассмотрим еще одну возможную причину формирования аномального контраста — изменение в характере упорядоченного расположения атомов по узлам кристаллической решетки. Факт, что при действии сверхструктурного рефлекса 222 формируется слабый дифракционный контраст от АФГ типа $a\langle 100 \rangle$, означает, что на этих же границах существует, кроме того, антифазный сдвиг $a/2\langle 111 \rangle$, причем концентрация одного из компонентов, обуславливающих такой «сдвиг», невелика. Поскольку при скоростной закалке из расплава реализуется существенное пересыщение твердого раствора закалочными вакансиями, можно предполагать наличие у этих вакансий тенденций к упорядоченному расположению в подрешетках сверхструктуры DO_3 . Характерно, что вакансии в исследуемом сплаве не сегрегируют на АФГ, а остаются в твердом растворе. Сегрегационные эффекты, как было показано в [32], применительно к сплаву Cu_2MnAl , должны вызывать появление полосчатого контраста от АФГ при действии основных отражений.

Следовательно, мы в праве предложить следующую структурную модель наблюдаемого явления. При температуре фазового перехода $B2 \rightarrow DO_3$ (возможно, и при более высокой температуре) возникает избыток атомов Si и Al в соответствующей подрешетке упорядочения (например, IV на рис. 1.7), что обусловлено небольшим отклонением состава сендаста от стехиометрии A_3B и соответственно, недостаток атомов Fe в других подрешетках. Недостаток атомов Fe может быть компенсирован не избыточным компонентом (Si + Al), как это произошло бы в «обычных» условиях, а неравновесными вакансиями, концентрация которых при столь высоких скоростях закалки достаточно высока. Вакансии, выполняя по существу роль третьего компонента, располагаются не в трех, а только в двух подрешетках, занятых атомами железа. Это приводит к тому, что при соприкосновении доменов, упорядоченных по типу DO_3 , наряду с «нормальным» антифазным

сдвигом $a\langle 100 \rangle$ возникает «аномальный» антифазный сдвиг типа $a/2\langle 111 \rangle$ между подрешетками, занятыми вакансиями и свободными от них. В рамках трехкомпонентного твердого раствора, где одним из компонентов выступают избыточные вакансии, формирующееся структурное состояние можно рассматривать как принципиально новый кристаллографический тип сверхструктуры DO_3 , образование которого в трехкомпонентных твердых растворах ранее не обнаружено.

При последующем отжиге избыточные вакансии устремляются из твердого раствора к имеющимся в структуре стокам дислокационного происхождения или к свободной поверхности и метастабильная сверхструктура DO_3 переходит в равновесную сверхструктуру типа DO_3 .

Закалочные дефекты. Как мы уже упоминали в разд. 1.1, формирующиеся в процессе быстрой закалки дефекты кристаллического строения условно можно разделить на две группы: дефекты, обусловленные избыточной плотностью вакансий, и дефекты, связанные с термическими напряжениями, возникающими в процессе закалки.

Дефекты, относящиеся к первой группе, в металлах с ОЦК-решеткой и сплавах на их основе исследованы в гораздо меньшей степени, чем в металлах и сплавах с ГЦК- и ГПУ-решетками. Была даже поставлена под сомнение возможность их существования вследствие высокой энергии образования вакансий в ОЦК-металлах, что должно в свою очередь определить незначительную концентрацию вакансий вблизи температуры плавления. Кроме того, большая подвижность вакансий может приводить к тому, что закаливается только небольшая их часть [33]. Подобные опасения были частично сняты после экспериментального наблюдения следов закалочных вакансий в молибдене [34] и в вольфраме [35]. В закаленном молибдене, например, при последующем старении наблюдалось образование дислокационных петель с вектором Бюргерса $a\langle 100 \rangle$ [34]. Еще более вероятным становится наблюдение закалочных дефектов при осуществлении сверхскоростной закалки из расплава [36]. Имеются данные, полученные методом электронной микроскопии прямого разрешения, свидетельствующие о том, что в закаленном из расплава материале образуются вакансионные кластеры [36].

Наиболее характерной чертой тонкой структуры исследованного сплава является высокая плотность дислокационных петель малых размеров (рис. 1.8), неоднородно расположенных как по объему каждого кристаллита, так и по толщине ленточных образцов. Электронно-микроскопический анализ [30] показал, что дислокационные петли, как и следовало ожидать, имеют вакансионную природу. Их средний размер, определенный для повышения точности измерений по изображениям, полученным в режиме слабого пучка, составляет в исходном (закаленном) состоянии 20–40 нм.

Для расчета объемной плотности дислокационных петель применялась методика стандартного статистического анализа, основанного

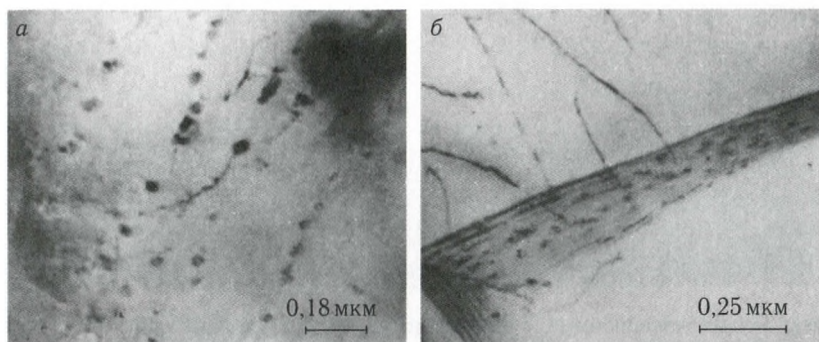


Рис. 1.8. Дислокационные призматические петли вакансионного происхождения в быстрозакаленном сендасте. Светлопольные изображения

на измерении толщины фольги с помощью экстинкционных контуров и подсчета числа петель в областях, располагающихся внутри зерен, размером около 1 мкм^2 [30].

Объемная плотность петель в срединных областях образцов имеет величину около 10^{11} мм^{-3} , причем как в закаленном состоянии, так и на различных стадиях последующего отжига не удается зафиксировать тенденции к преимущественному расположению петель в кристаллических плоскостях определенного типа. В некоторых случаях наблюдаются лишь характерные «строчки» — выстраивание петель вдоль определенных кристаллографических направлений. Характерным является и то, что плотность петель в границах зерен и объемах, непосредственно примыкающих к границе, значительно выше, чем в теле зерна, а средний размер этих петель выше, чем у тех, которые располагаются в матрице (рис. 1.8, б). Расчет концентрации вакансий в решетке при температуре плавления на основании среднего размера и плотности дислокационных петель дает величину $1,2 \cdot 10^{-4}$, что находится в хорошем соответствии с результатами работы [33], где теоретически оценивается плотность вакансий в ОЦК-металле в точке плавления. Закалка такой плотности вакансий говорит о реализации скорости охлаждения не менее 10^6 град/с .

Как показали электронно-микроскопические результаты (рис. 1.9), внутри дислокационных петель образуются антифазные границы (АФГ) с вектором антифазного сдвига $a/2\langle 111 \rangle$, которые создают в кристаллической решетке сплава, упорядоченной по типу DO_3 , неправильные соседства в первой координационной сфере [37]. На рис. 1.9 приведена серия темнопольных снимков одной и той же «строчки» дислокационных петель при действии матричного рефлекса 440 (а) и сверхструктурного рефлекса 222 (б). В последнем случае внутри дислокационных петель, наблюдающихся на рис. 1.9 формируется контраст от «дисков» АФГ, расположенных внутри петель. Тот факт,

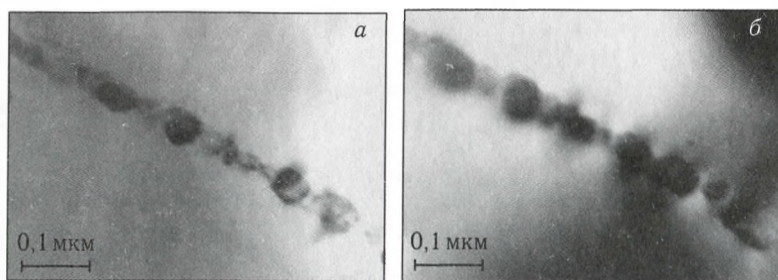


Рис. 1.9. Дислокационные призматические петли при действии матричного рефлекса 440 (а) и сверхструктурного рефлекса 222 (б). Темнопольные изображения структуры сплава сендаст, отожженного при 800 °С, $\tau = 0,5$ ч

что дифракционный контраст от АФГ формируется при действии сверхструктурных рефлексов с четными индексами, однозначно свидетельствует о том, что вектор антифазного сдвига на таких границах равен $a/2(111)$. Тем самым, даже без проведения обычного *gb*-анализа удастся установить, что в плоскости петли имеет место кристаллографический сдвиг $a/2(111)$ и сами дислокационные петли характеризуются, следовательно, тем же вектором Бюргерса.

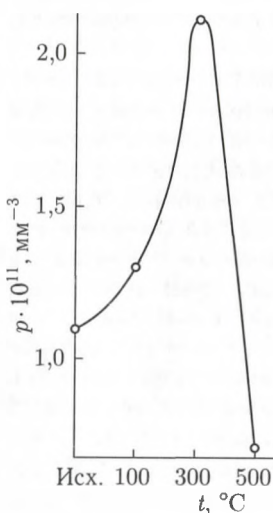


Рис. 1.10. Зависимость объемной плотности дислокационных петель от температуры изотермического отжига в сплаве сендаст, закаленном из расплава

Важной чертой дислокационных петель в исследуемом сплаве является их высокая термическая стабильность. По мере отжига их объемная плотность сначала несколько растет, а затем снижается (рис. 1.10), но даже после отжига при 800 °С в границах зерен сохраняется достаточная плотность несколько увеличившихся в размере (50–100 нм) дислокационных петель закалочного происхождения (см. рис. 1.9).

Помимо дефектов дислокационной природы в сплаве обнаруживается также некоторое количество субмикропор, размер которых не превышает 0,1 мкм (рис. 1.11, а). На снимке наблюдается характерный контраст от сферических субмикропор малого размера, который соответствует расчетному профилю интенсивности субмикропор в двулучевом динамическом приближении [30]. Плотность субмикропор заметно возрастает по мере перехода от срединных к поверхностным областям ленточных образцов. Для получения тонких фольг поверхностных областей ленточных образцов использовалась методика односто-

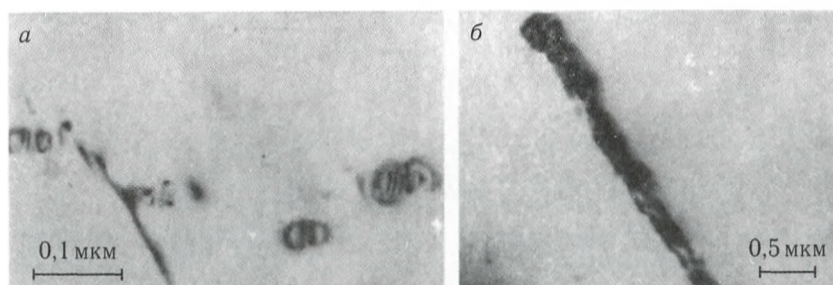


Рис. 1.11. Поры в быстрозакаленном сендасте: *а* — темнопольное изображение в матричном рефлексе 400; *б* — светловольное изображение

ронной полировки. Для приповерхностных областей иногда удавалось наблюдать образование непрерывного «каркаса» из субмикропор вдоль границ, образовавшихся в процессе быстрой закалки кристаллитов (рис. 1.11, б).

Возникающие при закалке напряжения вызывают процессы локального пластического течения, что приводит к наличию в исследованном сплаве высокой плотности дислокаций (рис. 1.12). Широкий спектр температур, при которых происходит зарождение и последующие акты взаимодействия дислокаций, обуславливает широкий спектр дислокационных структур, отличающихся различной степенью протекания релаксационных процессов. Так, в зернах наблюдается разветвленная система субграниц различной степени совершенства (рис. 1.12, *а*). С другой стороны, отдельные области кристалла содержат неупорядоченные дислокационные скопления, осуществляющие достаточно сильные локальные развороты (до десятка градусов) и обуславливающие значительные упругие напряжения в голове скоплений, о чем свидетельствует формирование изгибных экстинкционных контуров на рис. 1.12, *б*. Наиболее примечательная черта дислокационной структуры состоит в образовании значительного числа изолированных или сгруппированных в субграницы геликоидов (рис. 1.12, *в*), возникающих, очевидно, в результате совместного воздействия закалочных напряжений и избыточной концентрации вакансий в твердом растворе. Характерным элементом структуры следует также считать довольно часто наблюдаемые «торчковые» дислокации (рис. 1.12, *г*), т. е. протяженные дислокационные сегменты, расположенные перпендикулярно к плоскости границы зерна и фактически оканчивающиеся на ней.

По мере роста температуры отжига происходит перестройка дислокационной структуры: субграницы состоят из все более совершенных дислокационных сеток, угол разориентировки возрастает, а плотность отдельных дислокаций внутри субзерен заметно снижается. Геликоидальные дислокации приобретают более равновесную конфигурацию в процессе переползания, испуская дислокационные петли.

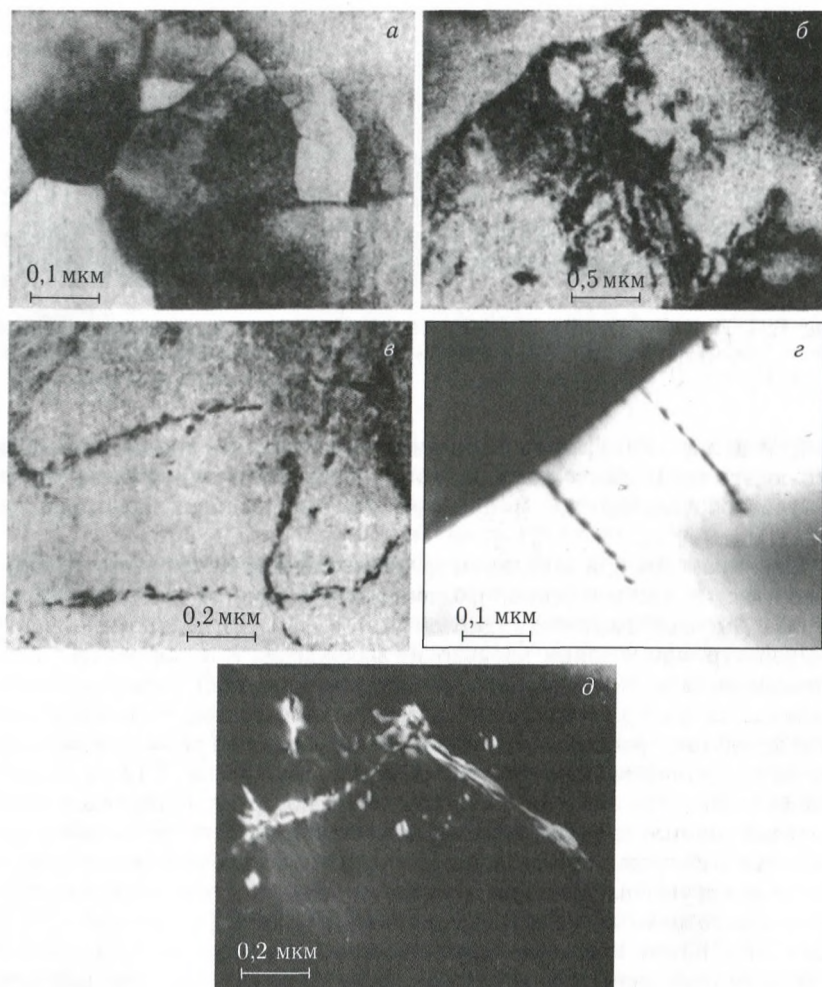


Рис. 1.12. Дислокационная структура в сплаве сендаст, обусловленная термическими закалочными напряжениями: а, б — светлопольные изображения; в, г — темнопольные изображения в рефлексе 400 и 440 соответственно; д — темнопольное изображение в рефлексе 400 в режиме слабого пучка

Поскольку кристаллическая решетка исследуемого сплава после закалки из расплава упорядочена по типу DO_3 [37], то единичные дислокации с вектором Бюргерса $a/2\langle 111 \rangle$ не обеспечивают полного сдвига на вектор трансляции сверхструктуры и каждая из них должна генерировать полубесконечную полоску АФГ. Чаше всего на темнопольных изображениях при действии сверхструктурных рефлексов различного типа можно наблюдать, что дислокации оканчиваются на термических

АФГ типа $a\langle 100 \rangle$, которые возникают в сплаве при фазовом переходе $B2 \rightarrow DO_3$ в области температур около 1000°C [37], а сами дислокации являются либо парными с вектором Бюргерса каждой $a/2\langle 111 \rangle$, либо единичными с вектором Бюргерса $a\langle 100 \rangle$ (внутри дислокационных секток). Тем не менее, иногда удается наблюдать сверхдислокации, состоящие из четырех единичных с вектором Бюргерса $a/2\langle 111 \rangle$ (рис. 1.12, д). Подобные дислокационные комплексы являются неустойчивыми при пластическом течении [38] и могут возникать в структуре, по-видимому, в результате процессов дислокационного возврата.

Процесс закалки из жидкого состояния можно условно разделить на два последовательных этапа: быстрое затвердевание (кристаллизация) и закалка в твердом состоянии. В процессе движения границы «расплав — твердая фаза» и после завершения процесса кристаллизации будет происходить диффузия вакансий к границам зерен, вызванная общей неравновесной концентрацией вакансий и неравновесной концентрацией в объеме зерна, возникающей при быстром движении границы «расплав — твердая фаза» [39]. Это увеличивает избыточную концентрацию вакансий на границах зерен, куда осуществляется дополнительный отток закалочных вакансий из областей, закристаллизовавшихся раньше. Эффективным способом релаксации закалочных вакансий является их «захлопывание» в призматические дислокационные петли. Не исключено также, что «торчковые» дислокации, показанные на рис. 1.12, г, также служат эффективными вакансионными стоками от продвигающегося фронта кристаллизации и растут за счет оседания на них избыточных вакансий.

Подобные процессы ведут к значительно большей концентрации дислокационных петель как собственно на границах зерен, так и в непосредственно прилегающих к ним объемах. Размер этих дефектов превышает тот, который характерен для петель вдали от границ.

Обращает на себя внимание тот факт, что объемная плотность дислокационных петель сначала несколько возрастает в процессе низкотемпературного (300°C) отжига, а лишь затем по мере усиления термического воздействия происходит ее постепенное снижение. Это свидетельствует о том, что значительная часть неравновесных закалочных вакансий находится после закалки в твердом растворе и, согласно [37], занимает определенные позиции в подрешетках упорядочения.

К неожиданным и весьма важным результатам следует отнести высокую термическую стабильность дислокационных петель, «выживающих» в процессе высокотемпературного ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) отжига. Этому, по-видимому, способствует то обстоятельство, что внутри дислокационных петель располагаются диски АФГ, снижающие их подвижность. Так как петли являются дислокационными образованиями, то, следовательно, петли с дисками АФГ — разновидностью сверхструктурных дислокаций. Поскольку удельная поверхностная энергия АФГ в исследуемом сплаве очень высока (150 мДж/м^2), подвижность таких сверх-

дислокационных петель, как и любых других сверхдислокационных комплексов, очень низка, так что процесс переползания и последующей аннигиляции петель затруднен и требует более значительных термических флуктуации и, как следствие этого, более высоких температур, нежели подвижность дислокационных петель в неупорядоченных сплавах.

В случае быстрой закалки из расплава можно выделить несколько различных групп механизмов образования призматических дислокационных петель [39, 40]:

- 1) агломерационные механизмы;
- 2) вакансионные механизмы размножения дислокационных петель, связанные с переползанием дислокаций в условиях пересыщения вакансиями кристаллической решетки;
- 3) механизмы образования дислокационных петель в поле внешних напряжений наряду с пересыщением вакансиями кристаллической решетки;

4) механизм призматического выдавливания по Джонсу–Митчелу.

Наблюдение призматических петель в участках матрицы, не обнаруживающих признаков скольжения дислокаций, без преимущественного расположения дислокационных петель в какой-нибудь одной кристаллографической плоскости доказывает, что агломерационные механизмы доминируют в процессе быстрой закалки из жидкости. Действие этих механизмов, по-видимому, обусловлено интенсивным образованием вакансионных кластеров в сплавах с большим размерным несоответствием в условиях закалки из расплава.

Наличие геликоидальных дислокаций различной степени совершенства и строчечная конфигурация рядов призматических петель позволяет говорить о возможной реализации механизмов 2 и 3. Вероятность протекания механизма 2 наиболее высока при низкотемпературных отжигах, поскольку при этом требуется значительно меньшая степень пересыщения вакансиями. Действие механизма 4 маловероятно, так как он возможен в быстрозакаленных сплавах при наличии в них микронеоднородностей. Так как процессы кристаллизации и упорядочения в сплаве следуют протекают одновременно [37], дислокационная структура, связанная с возникновением закалочных напряжений, формируется в упорядоченном кристалле. Это приводит к тому, что подавляющая часть наблюдаемых дислокаций образует парные дислокационные комплексы. Характерно, что те же самые типы сверхдислокаций реализуют пластическое течение в сплавах на основе Fe–Si при активной схеме нагружения [41]. Большая вакансионная плотность приводит к образованию левовинтовых геликоидов различной степени совершенства с малым диаметром витка (около 20 нм). С развитием неконсервативного движения дислокаций при низкотемпературных отжигах увеличивается степень совершенства геликоидальных дислокаций и субграниц на их основе, следствием чего может оказаться появление вакансионных источников размножения дислокаций.

Особенности строения кристаллитов. Магнитные и механические свойства сплава сендаст определяются в значительной мере формой и кристаллографической ориентацией кристаллитов, сформировавшихся при кристаллизации и последующих термических воздействиях. Очевидно, что в условиях сверхскоростной закалки из расплава структура кристаллитов будет иметь ряд особенностей.

Подробное изучение особенностей зеренной структуры выполнено в работе [42]. Средний размер зерна $d_{\text{ср}}$, определявшийся на шлифах с поверхности ленты, составлял от 2 до 12 мкм в зависимости от толщины ленты. Заметных колебаний по длине и ширине ленты не наблюдалось. В этом сечении большая часть зерен имела равноосную форму, но около 20% наблюдаемых зерен было ориентировано вдоль поперечного направления ленты (рис. 1.13, а).

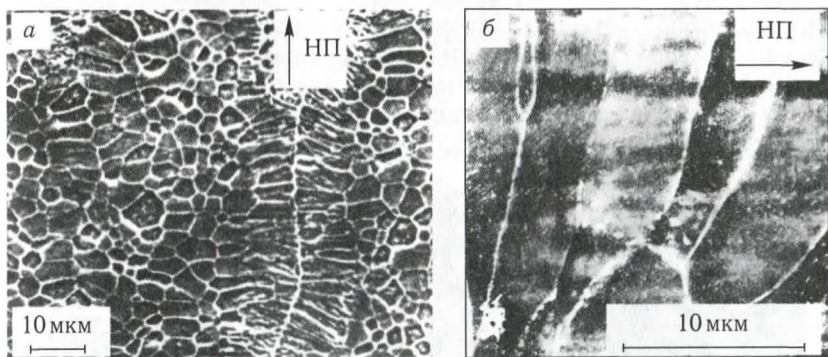


Рис. 1.13. Структура зерен сплава сендаст, закаленного из расплава, с поверхности ленты (а) и в «торцевом» продольном сечении (б). Стрелкой указано направление «прокатки» (движения ленты в процессе закалки на диске-холодильнике). Сканирующая микроскопия в отраженных электронах

Изучение предварительно протравленных торцевых шлифов, сделанных параллельно оси ленты, показало, что на стороне, находившейся в контакте с диском, размер зерна несколько меньше (в $\sim 1,2$ раза) размера зерна в середине ленты и со стороны свободной поверхности [43]. Кроме того, в «торцевом» сечении ленты образуется развитая столбчатая структура зерен и существует тенденция к наклону оси столбчатых кристаллов на угол 20° в направлении движения ленты при сходе с диска (рис. 1.13, б).

Магнитные свойства сплава сендаст чувствительны к изменению химического состава. Это связано с тем, что отклонение от классического состава приводит к ненулевым значениям константы магнитострикции и константы магнитной анизотропии и, как следствие, — к значительному снижению магнитной проницаемости и к увеличению коэрцитивной силы [44]. В то же время известно, что кристаллизация однофазных твердых растворов при сравнительно высоких скоростях

охлаждения приводит к концентрационному расслоению [45]. Ячейки кристаллизации протравливаются с контактной стороны ленты. Они имеют вытянутую форму с осью, ориентированной перпендикулярно к направлению движения ленты при закалке из расплава (рис. 1.14). Наличие ячеистой субструктуры в закаленном состоянии независимо от условий охлаждения позволяет сделать вывод о том, что затверждение осуществляется движением ячеистого фронта кристаллизации. Поскольку ячеистый характер фронта кристаллизации обусловлен существованием зоны концентрационного переохлаждения расплава, это подразумевает некоторое различие в химическом составе по границам ячеек, где должно происходить обогащение атомами растворенного элемента (или элементов), и в их срединных областях. При этом роль примесей, накапливающихся на фронте кристаллизации и в дальнейшем — в границах ячеек, выполняют атомы кремния и, в меньшей степени, атомы алюминия. Последнее было экспериментально подтверждено с помощью рентгеновского микроанализа.

Было обнаружено, что изменение состава от границы ячейки к ее центру происходит в пределах твердого раствора [46]. Локальный анализ позволяет выявить некоторое обогащение границ ячеек атомами

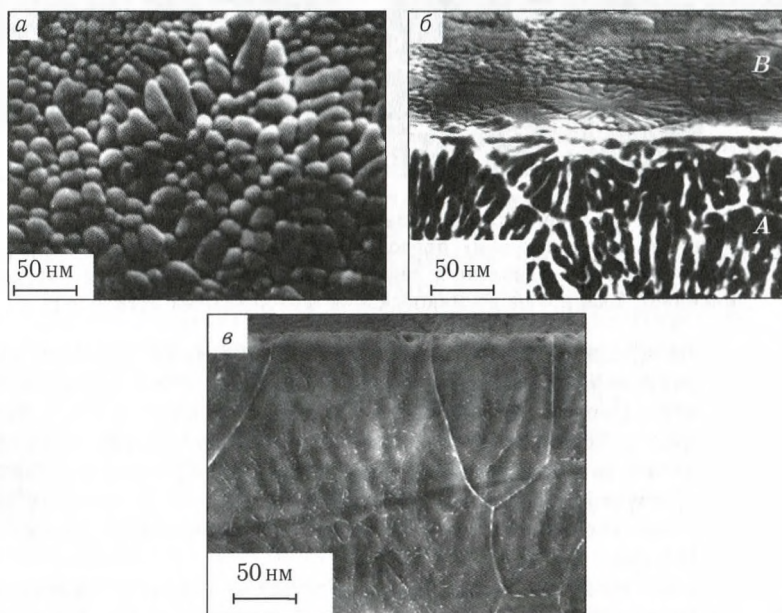


Рис. 1.14. Субструктура кристаллизации сплава сендаст, закаленного из расплава, со стороны свободной поверхности (а), одновременно со свободной поверхности и «торцевого» поперечного сечения (б) и с «торцевого» продольного сечения (в). Сканирующая микроскопия в отраженных электронах. А и В на рисунке соответственно «торцевое» сечение и свободная поверхность

растворенных компонентов (Si, Al), на 1–4 ат. %. Следует отметить, что обогащение атомами Si выражено в большей степени, чем атомами Al (приблизительно в два–три раза). На рис. 1.14, б представлено изображение в режиме сканирования отраженных электронов наклоненного «торцевого» шлифа (одновременно видна и свободная поверхность). На торцевых шлифах выявляются ячейки двух типов: вытянутые в различной степени вдоль оси, отклоненной от перпендикуляра к поверхности ленты на угол порядка 20° в сторону вращения диска, и веерообразно расположенные ячейки, сходящиеся в одно место, которое лежит на свободной поверхности. Образование ячеек двух типов (см. рис. 1.14) вызвано, по-видимому, тем, что кристаллизация протекает как со стороны, находящейся в контакте с охлаждающим диском, так и частично со свободной поверхности. Степень развития этих конкурирующих процессов определяется толщиной ленты. С ростом толщины увеличивается объем областей, где затвердевание протекало со свободной поверхности. Наоборот, снижение толщины приводит к уменьшению объема таких областей, а при толщине ленты менее 17 мкм сплав кристаллизуется только со стороны контактной поверхности [47].

Еще одной интересной особенностью субструктуры кристаллизации является корреляция в расположении рассмотренных ранее дефектов кристаллической решетки (субмикропор и дислокационных петель) с границами ячеек (рис. 1.14, в). Она вызвана тем, что в приграничных объемах возникает повышенная плотность вакансий, связанная с продвижением фронта кристаллизации. При равной плотности потока неравновесных вакансий к границе жидкой и твердой фаз области (имеются в виду области, не лежащие на поверхности ленты или в непосредственной близости от нее), где затвердевание происходит в последнюю очередь, оказываются обогащенными вакансиями, а это приводит к преимущественному расположению субмикропор и дислокационных петель по границам ячеек. Рассмотренный механизм во многом аналогичен тому, который был нами предложен в работе [6] для объяснения повышенной плотности дефектов вакансионной природы в областях, непосредственно примыкающих к границам зерен. Вполне вероятно также, что именно изложенные причины приводят к строчечному расположению дислокационных петель и субмикропор внутри отдельных кристаллитов, что отмечалось нами ранее [6]. Кроме того, в рамках рассматриваемого механизма быстрой кристаллизации становится понятным наблюдавшийся в работе [36] процесс образования строчек дислокационных петель в направлении $[100]$, которые были декорированы мелкими карбидными частицами, а также наблюдавшиеся в работе [48] на быстрозакристаллизованных ГЦК твердых растворах границы ячеек кристаллизации, декорированные карбидными частицами.

Текстурные исследования были проведены как с контактной стороны ленты, так и со стороны свободной поверхности [49]. Анализ полюсных фигур $\{110\}$ и $\{200\}$ закаленного сплава показал наличие

плоскостной кубической текстуры с наиболее выраженным компонентом (100) $[001]$, отклоненным по плоскости на угол около 20° вокруг направления, лежащего в плоскости ленты перпендикулярно направлению «прокатки», и, кроме того, наличие очень слабого текстурного компонента с плоскостью $\{110\}$ в плоскости ленты (рис. 1.15).

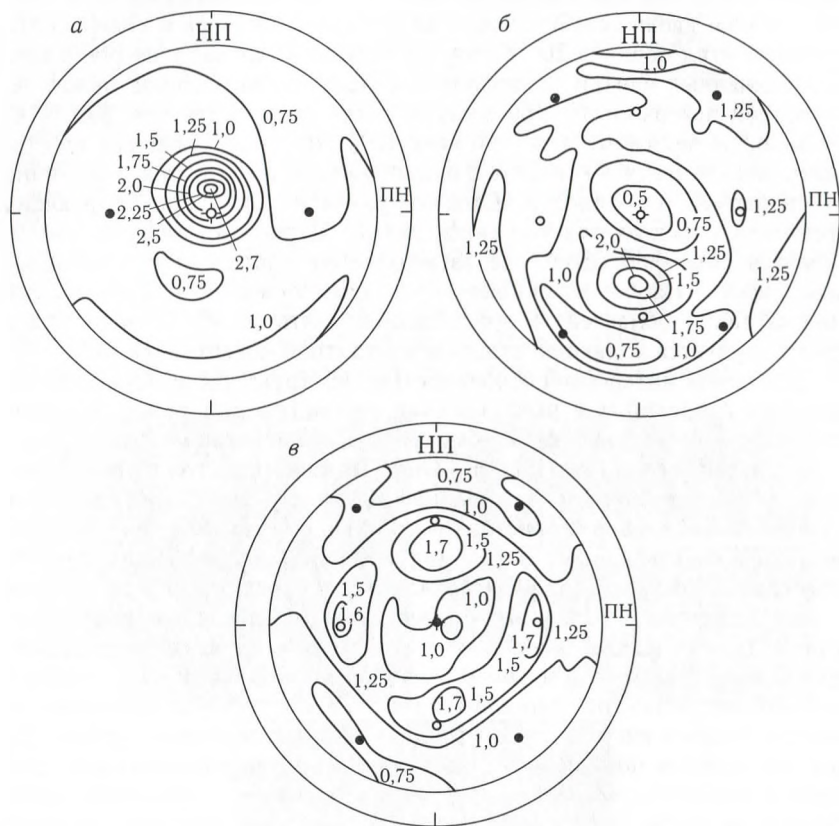


Рис. 1.15. Кристаллографическая текстура микрокристаллического сплава сендаст, полученного закалкой из расплава. Полусная фигура, полученная со свободной поверхности, в отражении $\{200\}$ (а) и $\{110\}$ (б) и полусная фигура, полученная с контактной поверхности в отражении $\{110\}$ (в): \bullet — (110) $[001]$; \circ — (100) $[001]$

На рис. 1.16 представлено измерение среднего размера зерна в зависимости от режима отжига быстрозакаленных сплавов [42]. Высокая термическая стабильность границ зерен может быть связана, с одной стороны, с повышенной плотностью субмикропор и дислокационных петель в приграничных объемах и собственно в границах зерен и, с другой, с декорирующим влиянием поверхности на миграцию

столбчатых кристаллитов. Снижение размера зерна (измеренного на поверхности ленты) на определенных стадиях тепловых воздействий вызвано активацией процесса прорастания столбчатых кристаллитов на всю глубину ленты и интенсивной фрагментацией, протекающей при температурах отжига 400–500 °С.

При температурах отжига выше 900–1000 °С подвижность границ зерен резко возрастает. Наблюдается избирательный рост зерен, ориентированных плоскостью {110} параллельно поверхности ленты. При этом происходит резкое увеличение размера зерна с 10–15 до 100 мкм. Кинетика и степень развития этого процесса зависят от среднего размера зерна в исходном состоянии. В текстуре сплава после отжига 1100 °С — 0,5 ч наблюдается заметное усиление ориентировок, имеющих плоскость {110} в плоскости ленты, с наиболее выраженным компонентом (110) [001] (рис. 1.17). Кроме того, сохраняется слабая плоскостная кубическая текстура с компонентом (100) [0kl].

Важным процессом, происходящим наиболее интенсивно при температурах отжига начиная с 600–700 °С, является размытие границ ячеек, сформировавшихся в процессе быстрой кристаллизации. Если после отжига при 800–900 °С все еще сохраняются элементы ячеистой субструктуры, то при температурах выше 900 °С ячейки исчезают. При этом субструктура кристаллизации на свободной поверхности ленты обнаруживает наибольшую термическую стабильность.

При температурах отжига выше 1000 °С получают развитие процессы избирательного роста кристаллитов, которые приводят к увеличению на порядок среднего размера зерна и к усилению текстурных компонентов с плоскостью {110} в плоскости ленты, в особенности — (110) [001] (см. рис. 1.17). Это явление, безусловно, близко по своей природе к процессу вторичной рекристаллизации в холоднодеформированных кристаллах и может быть определено как явление квазивторичной рекристаллизации в однофазных микрокристаллических металлах и сплавах, полученных закалкой из расплава. При этом роль ингибиторной фазы, присутствие которой необходимо для протекания процессов вторичной рекристаллизации, в данном случае играют дефекты вакансионного происхождения, в основном субмикропоры, плотность которых существенно падает в том температурном

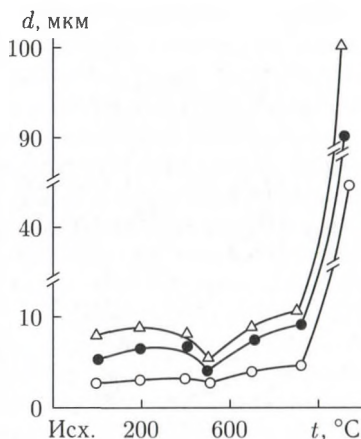


Рис. 1.16. Зависимость средней величины зерна $d_{ср}$ от температуры предварительного отжига t в течение 0,5 ч для лент с различной толщиной, мкм: Δ — 40, \bullet — 27, \circ — 17



Рис. 1.17. Кристаллографическая текстура сплава сендаст, полученного закалкой из расплава, после отжига 1100°C — 0,5 ч; полюсная фигура, полученная со свободной поверхности, в отражении $\{200\}$ (а) и $\{110\}$ (б) и полюсная фигура, полученная с контактной поверхности в отражении $\{200\}$ (в). Обозначения — те же, что на рис. 1.15

интервале, где наблюдается обсуждаемое явление. Процесс квазивторичной рекристаллизации в закаленном из расплава сплаве Fe–6,5 % Si наблюдался ранее в работе [50], где имел место избирательный рост зерен с ориентировкой $(100) [0kl]$ и $(110) [h\bar{h}l]$. В нашем случае, однако, при температурах выше 1000°C наблюдался избирательный рост зерен только с ориентировкой $(110) [h\bar{h}l]$. Усиление текстурного компонента $(100) [0kl]$, не отклоненного по плоскости, не сопровождается в нашем случае значительным увеличением среднего размера зерна и происходит, следовательно, на стадии не избирательного, а нормального роста зерен.

Механические свойства. На рис. 1.18 представлено изменение микротвердости H (а) и критического диаметра загиба при испытаниях на трехточечный изгиб $D_{кр}$ в зависимости от температуры отжига сплава сендаст, закаленного из расплава [51]. На том же рисунке нанесены зависимости плотности дислокационных петель ρ_n и эффективного размера зерна d_z . Видна заметная корреляция между изменением с температурой отжига величин H и ρ_n , с одной стороны, и величинами $D_{кр}$ и d_z — с другой. Максимум твердости приходится на ту же температуру отжига, что и максимум объемной плотности дислокационных петель (300 °C), а минимум критического диаметра загиба (максимум пластичности) — на ту же температуру отжига, что и минимум эффективного размера зерна. Отметим, что величина H дает определенное представление о пределе текучести кристаллических материалов, поэтому полученные закономерности будут, по-видимому, справедливы и для значения предела текучести исследованного сплава.

Тот факт, что характер изменения твердости (предела текучести) с температурой отжига соответствует характеру изменения количества дислокационных петель (рис. 1.18, а), наталкивает на мысль о том, что именно дислокационные призматические петли закалочного происхождения определяют высокие прочностные свойства сендаста, нивелируя тем самым важную роль размера зерна. Действительно, призматические петли являются эффективным барьером для дислокаций, реализующих пластическую деформацию таких сплавов.

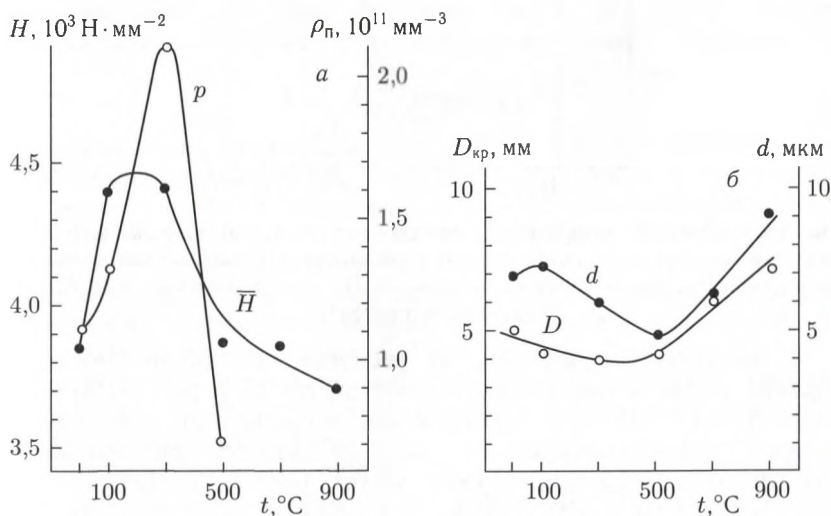


Рис. 1.18. Влияние температуры отжига в течение 30 мин на микротвердость H и объемную плотность дислокационных петель ρ_n (а), критический диаметр загиба $D_{кр}$ и средний размер зерна с поверхности ленты d_z (б) для сплава сендаст, закаленного из расплава

В этом смысле призматические петли, не способные к консервативному скольжению, являются аналогами дискообразных когерентных частиц второй фазы [52].

Характер кривых зависимостей $D_{кр}$ и d_3 от температуры отжига (рис. 1.18, б) позволяет предполагать, что именно средний размер зерна является определяющим фактором пластических свойств сендаста, закаленного из расплава. В этом нет ничего удивительного, если вспомнить, насколько температурный порог хладноломкости в ОЦК-металлах и сплавах чувствителен к размеру зерна [53].

Магнитные свойства. Результаты измерения основных параметров магнитномягких свойств при постоянном токе (коэрцитивной силы H_c , магнитной индукции B_{10} , начальной μ_0 и максимальной μ_{\max} магнитной проницаемости) сплава сендаст, полученного закалкой из расплава, представлены на рис. 1.19.

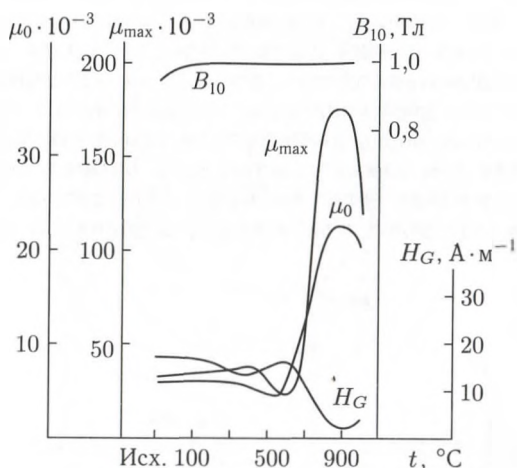


Рис. 1.19. Влияние температуры отжига в течение 30 мин на магнитные свойства (μ_0 и μ_{\max} — соответственно начальная и максимальная магнитная проницаемость, B_{10} — магнитная индукция, H_c — коэрцитивная сила) быстро-закаленного сендаста

В исходном (закаленном из расплава) состоянии ленточные образцы сендаста имели следующие свойства [54]: $\mu_0 = 4000\text{--}6000$, $B_{10} = 0,8\text{--}1,0$ Тл, что представляет несомненный практический интерес. Представленные на рис. 1.19 зависимости магнитных свойств от температуры отжига можно условно разбить на три участка: 1) при $t < 350^\circ\text{C}$ магнитные свойства мало отличаются от исходных, 2) в интервале $t = 350\text{--}650^\circ\text{C}$ происходит незначительное уменьшение магнитной проницаемости и рост коэрцитивной силы, 3) при $t > 650^\circ\text{C}$ имеет место значительное повышение магнитно-мягких характеристик. Наиболее высокий уровень магнитных свойств,

полученный в работе [42], соответствовал следующим значениям: $\mu_0 = 22000$, $\mu_{\text{макс}} = 178000$, $H_c = 2,4$ А/м и $B_{10} = 1,1$ Тл.

При низкотемпературном отжиге действует несколько факторов, оказывающих влияние на магнитные свойства. При отжиге ниже 350°C происходит возрастание плотности закалочных дислокационных петель, что, очевидно, ведет к снижению проницаемости и к росту коэрцитивной силы. Но одновременно с этим происходит снижение плотности закалочных вакансий в твердом растворе и релаксация закалочных напряжений, что ведет к противоположному эффекту. По-разному воздействуют на магнитные свойства и такие процессы, как снижение эффективного размера зерна и прораствание столбчатых кристаллитов на всю толщину ленточного образца. В целом это приводит к тому, что в процессе низкотемпературного отжига магнитные свойства практически не меняются. В интервале отжига при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ процессы, снижающие начальную и максимальную проницаемость и повышающие коэрцитивную силу, выражены наиболее четко. К таковым, в первую очередь, следует отнести интенсивную фрагментацию при сохраняющейся высокой плотности призматических дислокационных петель. При дальнейшем увеличении температуры отжига (выше 700°C) снижение плотности петель, увеличение размера зерна и гомогенизация химического состава (растворение дендритных ячеек) приводят к резкому повышению обеих величин проницаемости, а также к заметному снижению коэрцитивной силы.

Таким образом, закалка из расплава приводит к более оптимальному сочетанию магнитных и механических свойств сплава сендаст, обладающего уникальными функциональными характеристиками.

1.3. Сплавы Fe-Si

Сплавы Fe-Si, содержащие от 6 до 17 ат. % Si, относятся к группе магнитномягких материалов. Сочетание в них высокой проницаемости, намагниченности насыщения, удельного электросопротивления, низкой магнитострикции и низких потерь на перемагничивание позволяет рассчитывать на широкую перспективу использования этих сплавов в электротехнике. Хрупкость высококремнистых материалов существенно усложняет технологию производства и ограничивает их применение в промышленности. Ранее улучшить пластические свойства этой группы сплавов пытались двумя путями: во-первых, введением легирующих элементов [55] и, во-вторых, повышением температуры при деформации сплава [56].

Методы закалки из расплава позволили получать сплавы Fe-Si (Si > 10 ат. %) в виде тонкой ленты толщиной 20–100 мкм, минуя весь достаточно сложный технологический процесс [50, 57].

Процессы атомного упорядочения. В работе [58] отмечается факт подавления закалкой фазовых переходов $A2 \rightarrow B2 \rightarrow DO_3$, хотя в работе [59] показано, что в системе Fe-Si при содержании кремния

11–12 ат. % фазовое превращение $A2 \rightarrow B2$ протекает по механизму фазовых переходов второго рода, что делает принципиально невозможным подавление процессов упорядочения атомов с помощью методов быстрой закалки.

Методом ПЭМ в работе [60] в режиме микродифракции были получены электронограммы с различных участков тонких фольг, сделанных из лент быстрозакаленных сплавов с 5,8–17,1 ат. % Si. Исследование дифракционных картин показало, что в сплавах Fe–(16–17) ат. % Si атомы упорядочены по типу DO_3 , а в сплаве с 11–13 ат. % Si — по типу B2. Отсутствие сверхструктурных рефлексов на картинах дифракций сплава Fe–5,8 ат. % Si свидетельствует о том, что процесс упорядочения атомов в этом случае не получает развития [60]. В сплавах Fe–(11–13) ат. % Si наблюдаются довольно слабые размытые сверхструктурные рефлексы, соответствующие упорядоченному расположению атомов по типу B2, причем размытие этих рефлексов выражено неодинаково даже в пределах одной ленты. Минимуму интенсивности рефлексов с четными индексами соответствует сплав Fe–11 ат. % Si [61].

Исследование темнопольных изображений в сверхструктурных рефлексах с четными индексами показали, что в сплавах Fe–(11–13) ат. % Si средняя величина антифазных доменов, разделенных АФГ с вектором антифазного сдвига $R = a/2\langle 111 \rangle$, составляет 15 нм, а в сплавах с 16–17 ат. % Si она равна 150 нм (рис. 1.20). Для сплавов Fe–(16–17) ат. % Si величина доменов, разделенных АФГ с $R = a\langle 100 \rangle$, равна ~ 30 нм. Аномальный контраст, возникающий в матричных рефлексах от АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$ в концентрационных пределах 11–17 ат. % Si, на закаленных из жидкого состояния сплавах того же состава почти не наблюдался.

Было установлено, что аномальный контраст возникает фрагментарно на участках АФГ $a/2\langle 111 \rangle$ в сплавах Fe–(16–17) ат. % Si (рис. 1.20, в). В процессе изотермических отжигов при температурах

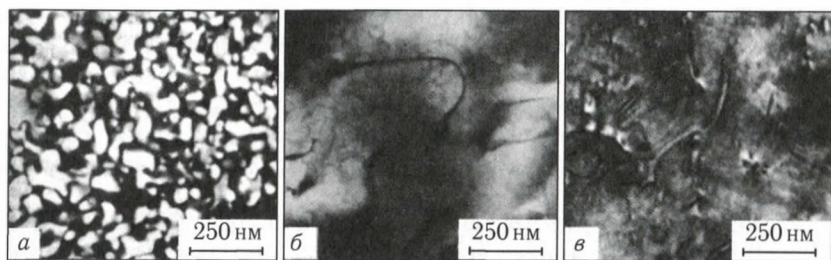


Рис. 1.20. Доменная структура упорядочения в сплаве Fe–17 ат. % Si, закаленном из расплава. Темнопольные изображения при действии сверхструктурных рефлексов 111 (а) и 222 (б) и матричного рефлекса 220 (в). Ориентировка фольги (112)

500–550 °C (от 0,5 до 50 ч) в сплавах Fe-(11–13) ат. % Si происходит усиление интенсивности сверхструктурных рефлексов, соответствующих упорядоченному расположению атомов по типу B2, и формирование новых сверхструктурных рефлексов с нечетными индексами, возникающими в результате упорядочения атомов по типу DO₃. В сплавах с содержанием ≈ 17 ат. % Si по мере роста температур отжига выше 500 °C АФД, разделенные АФГ типа $a/2\langle 111 \rangle$, увеличиваются до размера зерна при температурах 800–900 °C, а АФД, разделенные АФГ типа $a\langle 100 \rangle$, — до размера 50–70 нм.

Известно, что сплавы железа с содержанием кремния 11–12 ат. % Si при охлаждении испытывают следующую последовательность фазовых переходов: A2 \rightarrow B2 \rightarrow DO₃. В работе [59] показано, что в этом концентрационном интервале фазовый переход A2 \rightarrow B2 протекает по механизму фазовых превращений второго рода, а B2 \rightarrow DO₃ — по механизму фазовых превращений первого рода. В настоящей работе показано, что фазовый переход A2 \rightarrow B2 не подавляется закалкой из жидкого состояния, что в общем подтверждается и в [62]. Существование областей неупорядоченной фазы A2 в закаленном сплаве Fe-11 ат. % Si возможно лишь за счет концентрационных неоднородностей, возникающих в процессе закалики.

Отсутствие аномального контраста в матричных рефлексах, обусловленного эффектом локальной деформации на АФГ, вызвано, вероятно, компенсацией возникающего смещения за счет релаксации упруго деформированного состояния в условиях повышенной концентрации термических вакансий. Расчет дополнительного вектора смещения, возникающего на АФГ в результате локальной деформации приграничных слоев, для сплавов, содержащих 11–17 ат. % Si, приведен в [63]. Он составляет 0,06–0,07 нм. Это позволяет оценить величину избыточной концентрации вакансий, необходимой для компенсации этого смещения атомов. Расчеты дают значение концентрации термических вакансий $\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$, что соответствует порядку величины, полученной выше при определении концентрации вакансий, образующих закалочные дефекты типа субмикропор и дислокационных петель в сплавах Fe-Si, полученных методом спиннингования. Все сказанное выше позволяет судить о характере локальных деформаций на АФГ в сплавах Fe-Si, полученных обычными методами, так как сегрегация вакансий на АФГ может компенсировать только локальную приграничную деформацию типа дилатационного сжатия решетки.

Дислокационная субструктура. Для всего спектра рассматриваемых составов наиболее характерным является: 1) наличие дефектов кристаллической решетки типа призматических дислокационных петель и субмикропор, распределенных различным образом в зависимости от состава; 2) развитие в различной степени фрагментации зерен, а также присутствие дислокаций, обусловленных эффектами

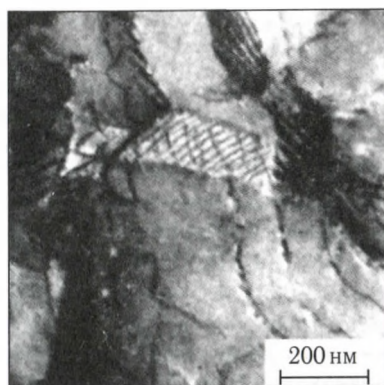


Рис. 1.21. Фрагментированная структура в сплаве Fe-17 ат. % Si, закаленном из расплава. Темнопольное изображение в матричном рефлексе 400. Ориентировка фольги (001)

локальной пластической деформации в процессе закалки из жидкой фазы (рис. 1.21).

Если в сплавах с содержанием 11–17 ат. % Si субмикропоры и дислокационные петли располагаются большей частью в объемах, примыкающих к границе зерен, и непосредственно в границах, то в сплаве Fe-6 ат. % Si расположение таких дефектов носит случайный характер. В этом сплаве не получает развития процесс фрагментации зерен. Существенно различается и плотность призматических дислокационных петель в рассматриваемых сплавах. Отметим, что в упорядоченных сплавах наблюдается существенно меньшая плотность дислокационных петель, чем у сплава Fe-6 ат. % Si [64].

Увеличение размеров и объемной доли субмикропор, расположенных по границам зерен, возрастает по мере приближения к свободной поверхности. Расчет, проведенный исходя из среднего размера петель и величины их вектора Бюргерса, показывает, что в сплавах Fe-Si закаливается избыточная вакансионная плотность 10^{-3} – 10^{-4} , точное значение которой зависит от состава. В процессе термических обработок, начиная от температуры 400 °C, внутри зерен происходит уменьшение дислокационной плотности вплоть до полного очищения тела зерна от дислокационных петель при $t_{отж} = 700$ °C. Однако обнаруживается достаточно высокая термическая стабильность (вплоть до температур 800–900 °C) дефектов, связанных с избыточной вакансионной плотностью на границах зерен. Необходимо отметить, что в процессе увеличения температуры отжига наблюдается укрупнение размеров приграничных дефектов.

Повышенная плотность дефектов типа субмикропор и дислокационных петель по границам зерен обусловлена эффектом «ловушки» свободного объема (переход расплав \rightarrow A2 и вакансионный сток

в процессе закалки), возникающим при соединении границ соседних ячеек в процессе движения фронта кристаллизации. Аналогичное явление, приводящее к порообразованию в межосном пространстве дендритов, наблюдается при развитии дендритной кристаллизации [65, 66].

Образование субмикропор и дислокационных петель в ходе закалки из расплава происходит преимущественно по границам ячеек кристаллизации, обогащенным растворенными элементами. Отсутствие дефектов этого типа по границам зерен в сплаве Fe-5,8 ат. % Si подтверждает изложенное выше: плоский фронт кристаллизации предполагает статистически равное распределение вакансий, и высокоугловые границы могут работать как эффективный вакансионный сток. Это приводит к тому, что плотность закаленных дефектов, обусловленных повышенной плотностью термических вакансий, значительно уменьшается в областях, непосредственно примыкающих к границам зерен.

Расчет плотности дислокационных петель ρ_n показывает, что в сплавах Fe-Si исследованных составов максимальная плотность реализуется на сплаве с содержанием 5,8 ат. % Si. Близость значений ρ_n в сендасте и в сплаве Fe-5,8 ат. % Si позволяет предположить, что размер АФД ≈ 70 нм не оказывает существенного влияния на плотность термических вакансий. Наличие достаточно высокой ρ_n в закаленных из расплава сплавах Fe-(11-17) ат. % Si вызвано, вероятно, образованием вакансионных кластеров при температурах выше фазовых переходов $A2 \rightarrow B2 \rightarrow DO_3$.

Значительно большая плотность ρ_n в сплаве Fe-5,8 ат. % Si по сравнению со сплавами Fe-(11-17) ат. % Si обусловлена увеличением плотности термических вакансий из-за отсутствия сегрегации вакансий на АФГ в процессе закалки в твердом состоянии. Разница почти на порядок в плотности дислокационных петель и субмикропор в этих сплавах в закаленном состоянии приводит к, казалось бы, неожиданному результату: к уменьшению деформации до разрушения ϵ_p в несколько раз в сплаве Fe-5,8 ат. % Si по сравнению со сплавом Fe-(11-12) ат. % Si [67]. Низкотемпературные отжиги (500 °C) приводят к увеличению ϵ_p в сплаве Fe-5,8 ат. % Si и снижению в сплавах Fe-(11-12) ат. % Si. Происходящее является следствием протекания двух процессов: во-первых, увеличивается степень порядка в расположении атомов и проходит фазовый переход $B2 \rightarrow DO_3$ в сплавах Fe-(11-12) ат. % Si; во-вторых, уменьшается плотность дислокационных петель в теле зерна, что облегчает процесс пластической деформации материала.

Электронномикроскопическое исследование тонких фольг из лент, подвергнутых испытанию на одноосное растяжение, показало [63], что в упорядоченных сплавах Fe-Si пластическая деформация осуществляется посредством скольжения парных сверхдислокаций с кубическим вектором Бюргерса. На рис. 1.22 представлены электронномикроскопические изображения одного и того же участка фольги сплава Fe-12 ат. % Si при действии матричных рефлексов 400 и 040. Из рисун-

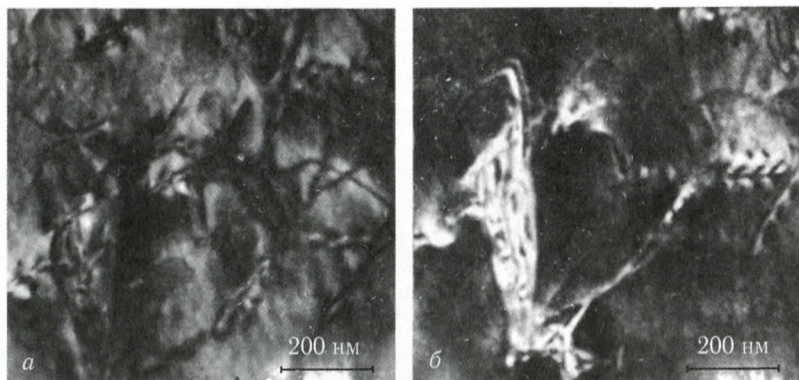


Рис. 1.22. Дислокационная структура в пластически деформированном сплаве Fe-12 ат. % Si, закаленном из расплава. Темнопольные изображения при действии рефлекса 040 (а) и 400 (б). Ориентировка фольги (001)

ка видно, что пластическая деформация осуществляется скольжением сверхдислокаций с вектором Бюргерса единичных дислокаций $a(100)$, причем в данном случае действуют две системы скольжения.

Процессы кристаллизации и структура кристаллитов. В сплавах Fe-(11–17) ат. % Si получает развитие процесс ячеистой кристаллизации в ходе быстрого затвердевания расплава. На рис. 1.23 приведены изображения свободной поверхности лент сплавов Fe-12 ат. % Si и Fe-16,5 ат. % Si, полученные в режиме сканирования отраженных электронов. Видно, что уменьшение Si приводит к снижению размера ячейки кристаллизации.

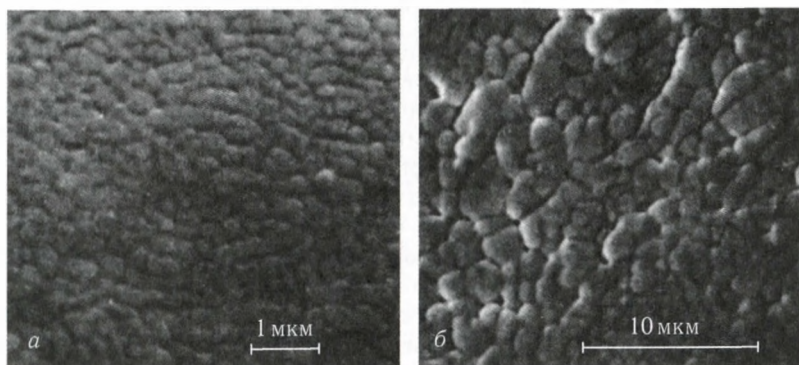


Рис. 1.23. Ячейки кристаллизации в закаленных из расплава сплавах Fe-12 ат. % Si (а) и Fe-17 ат. % Si (б). Электронные изображения со стороны свободной поверхности в режиме сканирования отраженных электронов; $d_{\text{яч}} = 0,3 \text{ мкм}$ (а) и $1,5 \text{ мкм}$ (б)

Рентгеновский микроанализ и оже-спектроскопия протравленной свободной поверхности материала показали некоторое обогащение границ ячеек атомами растворенного элемента (Si). Малый размер (0,3 мкм) ячеек в сплаве Fe-12 ат. % Si и существенное их различие при варьировании скорости закалки позволяет предположить, что в этом сплаве возможно затвердевание движением плоского фронта кристаллизации.

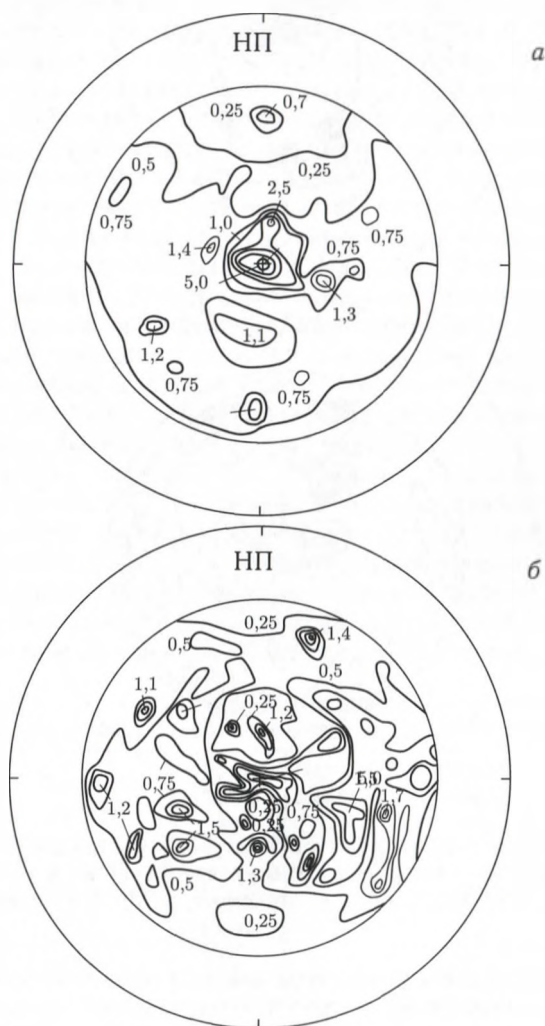


Рис. 1.24. а, б) Кристаллографические текстуры в быстрозакаленных сплавах Fe-(11-17) ат. % Si. Полюсные фигуры сплава Fe-12 ат. % Si, отожженного при 1000 °C (а) и 1100 °C (б); а — отражение {200}, б — отражение {110}

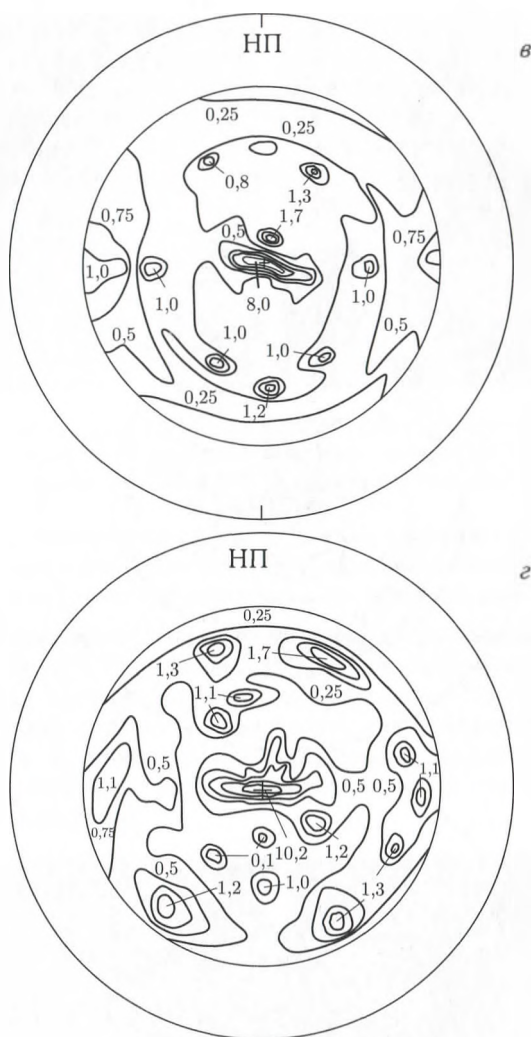


Рис. 1.24. а, б) Кристаллографические текстуры в быстрозакаленных сплавах Fe-(11–17) ат. % Si. Полюсные фигуры сплава Fe-17 ат. % Si, отожженного при 1100 °C (а) и 1150 °C (б); а — отражение {200}, б — отражение {110}

Кристаллографическая текстура ленты и динамика изменения размера зерна сплавов Fe-Si, закаленных из расплава, во многом близки к таковым в сплаве сендаст (Fe-Si-Al) [68]. Отметим, что на сплавах с содержанием кремния 11–12 и 6 ат. % усиление ориентировок (100) $[0kl]$ происходит при несколько более низкой температуре, чем у сплава Fe-17 ат. % Si (см. рис. 1.24), соответственно и ориентировка (110) $[h\bar{h}l]$

развивается при более низкой температуре на сплаве с содержанием 11–12 ат. % Si.

В работе [68] показано, что угол отклонения наиболее выраженного компонента кристаллографической текстуры (100) [001] обусловлен наклоном ячеек кристаллизации в сторону движения ленты в процессе спиннингования из расплава. Такой наклон ячеек субструктуры кристаллизации вызван определенной геометрией движения фронта затвердевания: происходит отклонение направления кристаллизации от нормали к поверхности контакта жидкого металла с диском-холодильником. Сохранение близкой геометрии затвердевания и обуславливает малые отличия в текстурах быстрозакаленных из жидкого состояния сплавов Fe-Si и сендаста. Снижение размера ячеек не изменяет характера кристаллографической текстуры быстрозакаленных сплавов Fe-Si.

Последовательность текстурных изменений при повышении температуры изотермических отжигов сохраняется той же самой, что и в сендасте. Это позволяет предположить, что в высокотемпературной области при температурах от 900 до 1100 °C работает механизм блокировки движения границ зерен, в основном с ориентировкой (100) [0kl], описанными выше дефектами, образующимися по границам ячеек в процессе быстрой кристаллизации и дальнейшей закалки. Увеличение размера ячейки, который в этом случае может являться критерием развития ячеистой кристаллизации, приблизительно соответствует увеличению объемной доли ленты, затвердевшей по такому механизму. Вероятно поэтому в сплавах Fe-(16–17) ат. % Si и сендасте по сравнению со сплавами Fe-(11–12) ат. % Si осуществляется более эффективная блокировка движения высокоугловых границ зерен, в основном с ориентировкой (100) [0kl]. Отметим, что при высоких температурах отжигов возможно торможение границ зерен закалочными дефектами и не расположенными по границам зерен. Этот процесс, очевидно, реализуется в сплаве Fe-5,8 ат. % Si и в некоторой степени — в сендасте.

Таблица 1.1. Структурные характеристики и механические свойства сплавов Fe-Si, полученных закалкой из расплава

Содержание Si, ат. %	Фазовый состав	Размер АФД, нм	Плотность петель, мм ⁻³	Размер ячейки, мкм	Пластичность, %
5,8	A2	—	$5 \cdot 10^{11}$	—	0,5/2,5
11–12	B2/B2 + DO ₃	15/25	$4 \cdot 10^{10}$	0,3	2,5/1,0
16–17	DO ₃	25/70	$6 \cdot 10^{11}$	1,5	0,2/0
Сендаст	DO ₃	75	$3 \cdot 10^{11}$	2,5	0

Примечание. 1. В числителе дроби указана характеристика до отжига, а в знаменателе — после отжига при 500 °C. 2. В сплаве с 5,8 ат. % Si распределение петель равномерное и наблюдается плоский фронт кристаллизации, в остальных сплавах петли распределяются главным образом по границам ячеек зерен и наблюдается ячеистый фронт кристаллизации.

В табл. 1.1 суммируются все установленные в работе [61] структурные особенности закаленных из жидкой фазы сплавов Fe-Si. Для сравнения в ней приведены также данные по сплаву сендаст (Fe-Si-Al).

Характер разрушения и механические свойства. Образцы сплавов Fe с 6–17 ат. % Si, полученных закалкой из расплава и по «обычной» технологии (ковка горячая и теплая прокатка слитков, выплавленных в вакуумной индукционной печи), в работе [69] были термически обработаны таким образом, чтобы иметь примерно одинаковое отношение среднего размера зерна к толщине исследуемых образцов, а также близкое отношение толщины образцов и к ширине. Это позволило исключить размерные эффекты в системе «образец–испытательная машина» при рассмотрении влияния закалки из расплава на механические свойства железокремнистых сплавов. На рис. 1.25 представлены зависимости истинного деформирующего напряжения σ от истинной деформации ε для сплавов с 5,8; 11 и 16,5 ат. % Si. Обращают на себя внимание следующие закономерности.

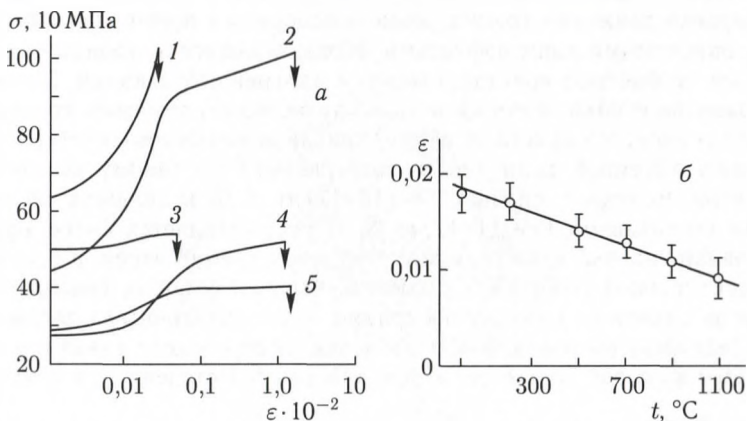


Рис. 1.25. Кривые одноосного растяжения сплавов, содержащих 5–17 ат. % Si, полученных различными способами: а — зависимость истинного напряжения σ от степени пластической деформации ε для быстрозакаленных сплавов, содержащих 17 (1), 12 (2) и 5,8 (3) ат. % Si, для сплава, содержащего 11,2 ат. % Si (4) и полученного по «нормальной» технологии, а также для быстрозакаленного сплава, содержащего 5,8 ат. % Si (5) и прошедшего отжиг при 500 °С; б — зависимость ε от температуры отжига для сплава Fe–17 ат. % Si, закаленного из расплава

1. Сплавы, полученные закалкой из расплава, пластичнее, но в то же время прочнее (почти в 2 раза) сплавов, полученных по «нормальной» технологии.

2. Наибольшей пластичностью обладает быстрозакаленный сплав с 12 ат. % Si, а не с минимальным содержанием кремния, как это наблюдается при обычных способах получения [63].

3. Сплав, содержащий 16,5 ат.% Si, после закалки из расплава имеет хотя и малую, но достаточно заметную пластичность. Обычные сплавы с таким высоким содержанием кремния при комнатной температуре очень хрупкие.

4. В быстрозакаленном сплаве с 12 ат.% Si наблюдается снижение пластичности после предварительного отжига при 500 °С, а в сплаве с 5,8 ат.% Si — значительное увеличение.

Результаты испытаний на изгиб закаленных и отожженных при различных температурах образцов сплава Fe-16,5 ат.% Si приведены на рис. 1.25, б. Наблюдается заметное охрупчивание сплава после отжига выше 1000 °С.

Исследование фрактографии сплавов с 12 ат.% Si, закаленных из расплава и полученных по «нормальной» технологии, показало (рис. 1.26), что в первом случае процесс пластического течения выражен в большей степени, но он достаточно сильно локализован по длине образца, подвергнутого одноосному растяжению. В сплаве с 16,5 ат.% Si при высоких температурах отжига происходит огрубление структуры излома, что подтверждает наблюдаемое охрупчивание при испытаниях на изгиб.

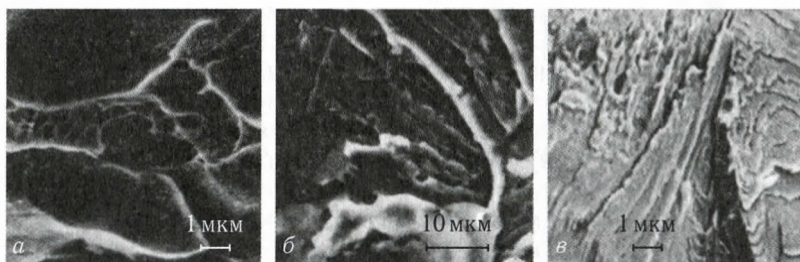


Рис. 1.26. Морфология разрушения быстрозакаленного сплава Fe-12 ат.% Si в исходном состоянии (а) и после отжига при 700 °С (б), а также сплава того же состава, но полученного по «нормальной» технологии (в). Электронное изображение в режиме сканирования отраженных электронов

Анализ морфологии разрушения и сравнение зависимостей $\sigma(\epsilon)$ сплава Fe-11,2 ат.% Si, полученного методом закалки из жидкого состояния и по «нормальной» технологии, показывает, что в закаленном состоянии разрушение происходит с большей предварительной пластической деформацией. Следует отметить, что при закалке достигается также и значительное упрочнение материала. Увеличение хрупкости сплавов Fe-(16–17) ат.% Si и огрубление скола при разрушении, наблюдающееся при температурах отжига 1000 °С, обусловлены в основном развитием процессов роста зерен.

Таким образом, сплавы Fe-Si, полученные в виде лент толщиной 20–40 мкм, обладают повышенной прочностью и пластичностью по сравнению с аналогами, полученными «обычным» способом. Эти разли-

чия не являются следствием размерного эффекта (малой толщины исследуемых объектов). Более высокая прочность обусловлена развитой фрагментацией зерен быстрозакаленных сплавов и наличием большой объемной плотности дефектов вакансионной природы (призматических петель и микропор), являющихся препятствием при движении дислокаций. Более высокая пластичность связана не только с наличием меньшего размера зерен, но и с существованием развитой полигональной структуры, а также с заметным вкладом, который вносят в процесс пластического течения более подвижные дислокации с вектором Бюргера $a\langle 100 \rangle$.

Магнитные свойства. Влияние закалки из расплава на магнитные характеристики изучалось главным образом для двух составов, имеющих большое практическое значение: Fe–6 ат. % Si (электротехническая сталь) и Fe–12 ат. % Si (сплав, имеющий нулевую константу магнитострикции насыщения и высокую магнитную проницаемость). Температурная зависимость намагниченности насыщения для сплавов с 11 и 13 ат. % Si, закаленных из расплава, в намагничивающем поле 125 А/м показана на рис. 1.27, а на рис. 1.28 — влияние температуры отжига на основные магнитномягкие характеристики сплава с 12 ат. % Si. Нетрудно видеть, что характер изменения индукции насыщения (a), максимальной (b) и начальной (c) проницаемости и коэрцитивной силы (e) такой же, как и у сплава сендаст (см. разд. 1.2). Аналогичным образом ведут себя и важные в практическом отношении для сплавов Fe–Si удельные потери при перемагничивании на частоте 50 Гц (d) и 400 Гц (e). Измерения проводились для образцов, закаленных на воздухе и в инертной среде. Из графиков на рис. 1.27, следует, что среда закалки из расплава влияет на различные магнитные характеристики, в том числе и на важнейшую для электротехнических сталей величину удельных потерь (закалка на воздухе в данном случае предпочтительна).

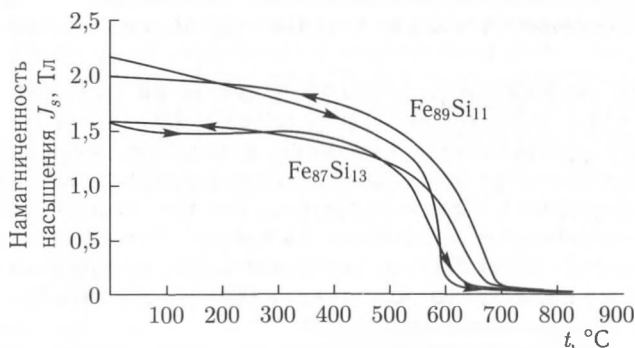


Рис. 1.27. Температурная зависимость намагниченности насыщения в поле 125 А/м сплавов железа с 11 и с 13 ат. % Si

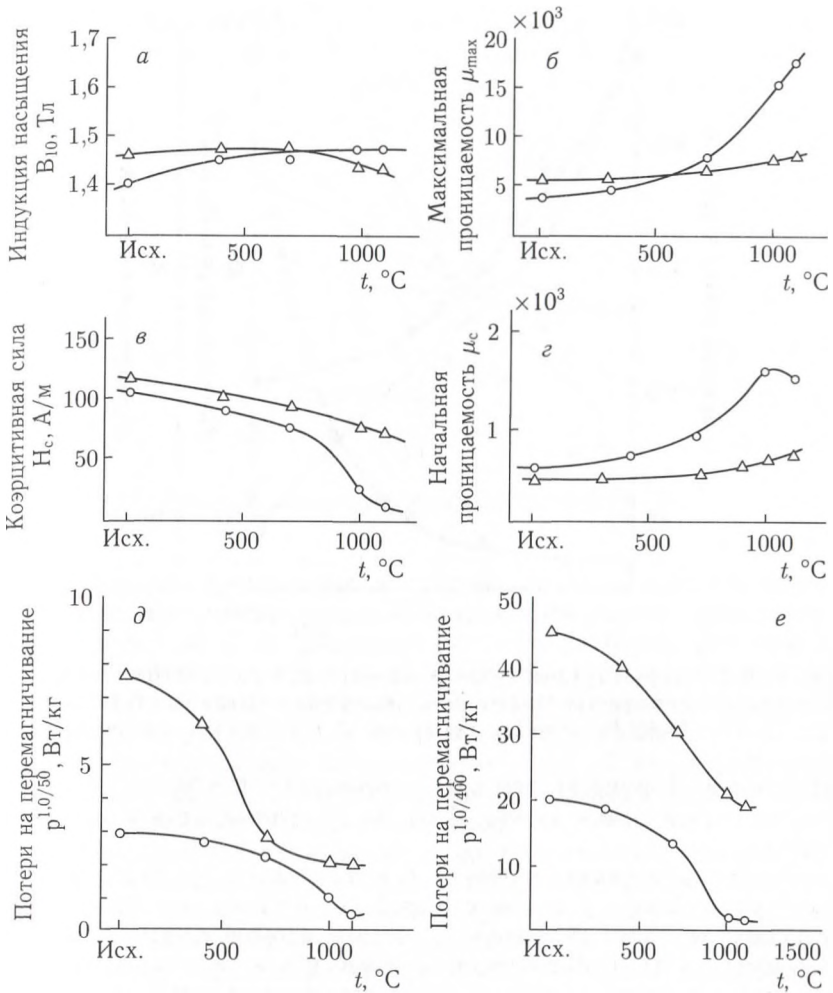


Рис. 1.28. Зависимость индукции насыщения (а), максимальной проницаемости (б), начальной проницаемости (в), коэрцитивной силы (г) и удельных магнитных потерь при частоте 50 Гц (д) и 400 Гц (е) в сплаве Fe-12 ат. % Si, закаленном из расплава; спиннингование на воздухе (о) и в среде аргона (Δ)

На рис. 1.29 приведено изменение коэрцитивной силы H_c при высокотемпературном отжиге сплавов с 6 и с 12 ат. % Si [70], полученных закалкой в валки. После закалки значение H_c 142 и 51 А/м соответственно, но после отжига при $t > 800^\circ\text{C}$ наблюдается ее значительное снижение по причинам, подробно рассмотренным нами применительно к магнитным свойствам быстрозакаленного сплава сендаст. Отметим только, что снижение H_c в сплаве с 6 ат. % Si в значительной степени

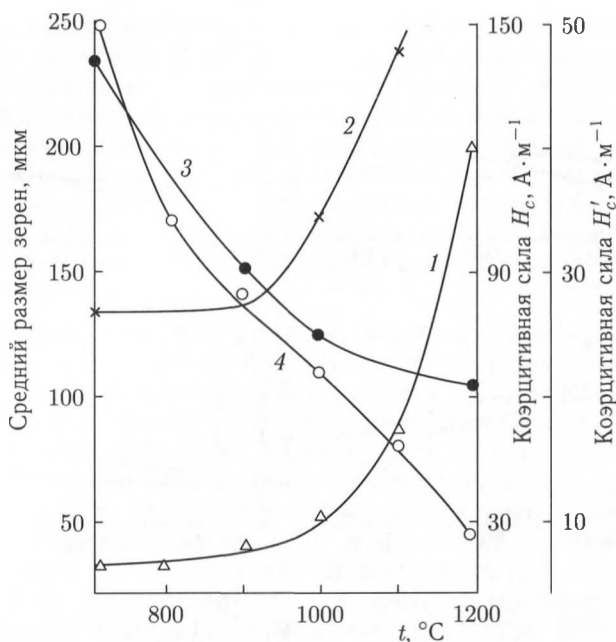


Рис. 1.29. Изменение среднего размера зерен (1, 2) и коэрцитивной силы (3, 4) в зависимости от температуры отжига закаленных сплавов Fe с 6 (1, 3) и с 12 (2, 4) ат. % Si. H_c — шкала для кривой 3, H_c' — шкала для кривой 4

обусловлено формированием крупнозернистой структуры и усилением благоприятной ориентировки (100) $[0vw]$ кристаллитов в плоскости ленты.

В целом наименьшее значение H_c для сплава с 12 ат. % Si оказалось в 1,5 раза ниже, а в сплаве с 6 ат. % Si — выше, чем это получено в лучших образцах аналогичного состава, изготовленных по обычной технологии [71]. Неблагоприятное изменение величины H_c в сплаве с 6 ат. %, закаленном из расплава и отожженном затем при высоких температурах, возможно, связано с наличием пор и микротрещин, поскольку закалка этой композиции весьма затруднена из-за высокой температуры плавления. Для повышения магнитных свойств быстрозакаленных сплавов часто практикуют дополнительную холодную прокатку, стимулирующую вторичную рекристаллизацию при последующем отжиге [62].

1.4. Сплавы Fe–Al

Сплавы Fe–Al, богатые железом, явились предметом многочисленных исследований, которые достаточно полно суммированы в [63, 72]. Несмотря на некоторые различия в количественных оценках, обусловленных особенностями использованных экспериментальных ме-

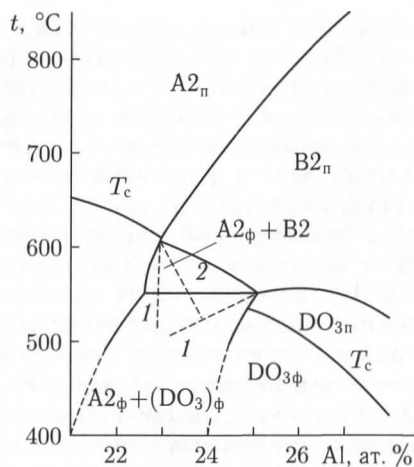


Рис. 1.30. Диаграмма состояний системы Fe–Al

тодов, фазовые превращения в системе Fe–Al достаточно надежно можно описать с помощью диаграммы состояний, представленной на рис. 1.30 [73]. Обращают на себя внимание две особенности: отсутствие двухфазных областей $A2_{п}$ (неупорядоченный парамагнитный твердый раствор с ОЦК-решеткой) + сверхструктур $B2$ и $B2$ + сверхструктура DO_3 , а также резкий обрыв области $A2_{ф}$. Установлено, что упорядочение ферромагнитной фазы $A2$ всегда происходит как фазовый переход первого рода, но упорядочение парамагнитной фазы — как фазовый переход второго рода.

Несомненный интерес вызывает характер протекания атомного упорядочения и возможность его подавления при сверхскоростной закалке из расплава. Расчеты, проведенные в рамках вакансионной модели миграции атомов, показали, что упорядочение по типу $B2$ протекает в этих сплавах столь быстро, что его не удастся подавить охлаждением из неупорядоченного состояния со скоростями менее 10^7 град·с^{−1}. Соответствующая критическая скорость подавления упорядочения по типу DO_3 значительно ниже и составляет 10^3 град·с^{−1} [63]. В то же время Я. П. Селисскому экспериментально удалось установить [74], что неупорядоченное состояние в сплаве Fe_3Al (стехиометрический состав для сверхструктуры DO_3), полученное нагревом выше 800 °С, можно зафиксировать при комнатной температуре закалкой со скоростью охлаждения около 10^4 град·с^{−1}.

Описанные ранее в разд. 1.3 исследования закаленных из жидкого состояния сплавов системы Fe–Si, которые во многом аналогичны сплавам Fe–Al с точки зрения закономерностей фазовых превращений, показали, что процессы упорядочения протекают и при охлаждении с ультравысокими скоростями 10^6 – 10^7 град·с^{−1} [75]. При этом было

установлено, что тенденция к подавлению упорядочения существует только при реализации фазовых переходов первого рода.

Первые исследования сплавов Fe–Al, полученных закалкой из расплава или напылением, показали, что высокая скорость охлаждения оказывает существенное влияние на структуру и физические свойства сплавов [76–78]. Авторы работы [76] наблюдали в сплаве, соответствующем области В2 на диаграмме состояний, после быстрой закалки новую фазу со структурой типа $L1_0$. Она выделялась в зернах упорядоченной фазы В2 в форме игл и пластин. В напыленных пленках сплавов с 6–15 ат. % Al, соответствующих области неупорядоченных твердых растворов, рентгеновским методом обнаружена сверхструктура типа DO_3 . В то же время следует отметить, что область составов от 18 до 40 ат. % Al остается фактически не исследованной с точки зрения влияния закалки из расплава на протекание процессов атомного упорядочения. При этом важно подчеркнуть, что именно в этом концентрационном интервале располагаются составы сплавов, которые широко используются в качестве магнитных материалов: альфер (23,6 ат. % Al), альфенол (28,2 ат. % Al) и альперм (29,8 ат. % Al). Безусловно, важным представляется также изучение в быстрозакаленных сплавах Fe–Al всех тех особенностей структуры, которые связаны с их получением методом закалки из расплава (структурные дефекты, особенности строения кристаллитов, дендритная структура кристаллизации, кристаллографическая текстура).

На рис. 1.31 представлены микроэлектроннограммы, соответствующие сплавам в закаленном состоянии, на которых можно регистрировать степень протекания процессов атомного упорядочения. На микроэлектроннограмме сплава, содержащего 18 ат. % Al, наблюдается усиление диффузного фона в области обратного пространства, соответствующего узлам типа 111 и 222 сверхструктуры DO_3 . В сплаве с 22 ат. % Al формируются достаточно четкие сверхструктурные рефлекссы типа

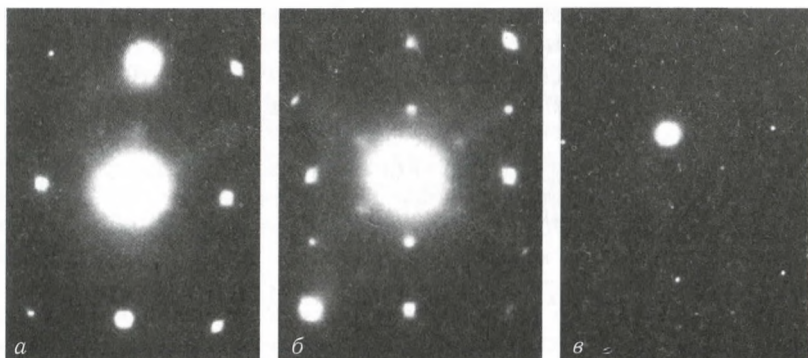


Рис. 1.31. Микроэлектроннограммы быстрозакаленных сплавов Fe–Al; ось зоны $\langle 110 \rangle$: а — Fe–18 ат. % Al, б — Fe–22 ат. % Al, в — Fe–25 ат. % Al

222, принадлежащие как сверхструктуре типа B2, так и сверхструктуре типа DO_3 ; в областях, соответствующих сверхструктурным отражениям типа 111 и принадлежащих только сверхструктуре DO_3 , имеются заметные максимумы диффузного рассеяния, но четкие рефлексy все еще отсутствуют. Исследование закаленных сплавов, содержащих 18–22 ат. % Al рентгеновским методом показывает, что они находятся в неупорядоченном состоянии, поскольку не обнаруживают появления сверхструктурных линий на соответствующих рентгенограммах.

Темнопольные электронномикроскопические изображения, полученные в сплаве с 22 ат. % Al при действии сверхструктурного рефлексa 222, позволяют, тем не менее, оценить размер формирующихся упорядоченных областей (рис. 1.32). Он составляет 2–4 нм. В стехиометрическом сплаве Fe_3Al (25 ат. % Al) в закаленном состоянии присутствуют оба типа сверхструктурных рефлексов (с четными и с нечетными индексами) (рис. 1.31, в), при этом размер областей, наблюдавшихся в рефлексe второго типа, составляет 2–4 нм, т.е. примерно соответствует размеру упорядоченных областей в сплаве с 22 ат. % Al. Размер упорядоченных областей (доменов), сформированных при действии рефлексa 222, составляет 70 нм (рис. 1.33).

Увеличение содержания Al в закаленных сплавах приводит к значительному росту размеров этого типа доменов, которые разделены антифазными границами (АФГ) с вектором антифазного сдвига

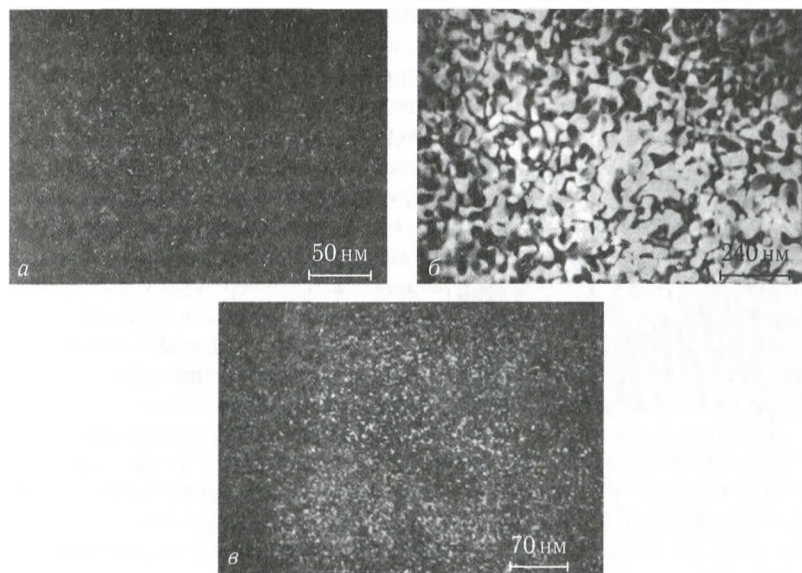


Рис. 1.32. Темнопольные электронномикроскопические изображения быстрозакаленных сплавов Fe–22 ат. % Al (а), Fe–25 ат. % Al (б, в): а, б — $g = 222$, в — $g = 111$

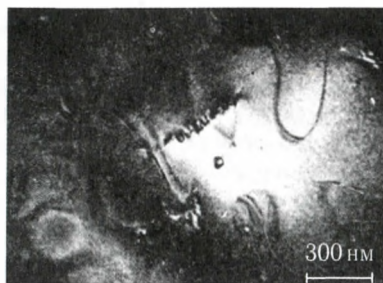


Рис. 1.33. Аномальный контраст от антифазных границ в сплаве Fe-28 ат.% Al; $g = 400$

$R = a/2\langle 111 \rangle$. Так, например, в сплаве с 28 ат.% Al этот размер составляет уже 350 нм. Вместе с тем увеличения размеров доменов, выявляемых в рефлексе 111 (они разделены АФГ с $R = a\langle 100 \rangle$), почти не происходит. В сплаве с 28 ат.% Al он составляет около 4 нм. При переходе к сплаву с 31 ат.% Al размер доменов обоих типов не изменяется, но вместе с тем интенсивность рефлексов типа 111 становится несколько ниже по сравнению со сплавом, содержащим 25 или 28 ат.% Al. В сплаве с 37 ат.% Al выявляются только термические АФГ с $R = a/2\langle 111 \rangle$, причем соответствующий размер доменов такой же, как и в сплаве с 31 ат.% Al.

Системы термических АФГ обоих типов формируют структуру, характерную для двухдоменных сверхструктур, что свидетельствует о двухстадийном процессе упорядочения по типу DO₃. При этом, как и в сплавах Fe-Si, последовательность фазовых превращений имеет вид: A2 (неупорядоченный ОЦК твердый раствор) → B2 → DO₃.

Термические АФГ не обнаруживают какой-либо тенденции к расположению в определенных кристаллографических плоскостях. Вместе с тем на термических АФГ с $R = a/2\langle 111 \rangle$ обнаружен аномальный электронномикроскопический контраст, возникающий при действии не сверхструктурных, а основных рефлексов. Пример такого аномального полосчатого контраста применительно к сплаву Fe-28 ат.% Al показан на рис. 1.33. Путем изменения дифракционных условий удалось показать, что контраст не является следствием избирательного травления АФГ и имеет дифракционную природу.

Детальный анализ упорядоченных, областей, выявляемых в рефлексе типа 111 в сплавах с 25–31 ат.% Al, показывает, что в этом случае мы имеем дело с изолированными частицами сверхструктуры DO₃, расположенными в матрице, упорядоченной по типу B2. Как и в работе [79], от этих областей наблюдается матричный деформационный контраст (рис. 1.33).

Возникновение аномального полосчатого контраста от АФГ при действии основных рефлексов (рис. 1.33) свидетельствует о наличии дополнительного сдвига R ; на АФГ с $R = a/2\langle 111 \rangle$. Поскольку в рав-

новесных сплавах Fe–Al такой эффект не наблюдается [63], можно утверждать вполне определенно, что он непосредственно связан с реализацией очень высоких скоростей охлаждения. По всей видимости, происходит сегрегация избыточных вакансий на термических АФГ, что приводит к созданию локальных смещений в приграничных областях. В принципе, аналогичный эффект наблюдали авторы работы [32] после закалки и отжига сплава Cu_2MnAl , упорядоченного по типу L2_1 . Следует обратить внимание на следующую интересную особенность: в равновесных сплавах Fe–Si локальная деформация на термических АФГ существует практически всегда и исчезает лишь после закалки из расплава под воздействием избыточных закалочных вакансий, сегрегирующих на АФГ.

В сплавах Fe–Al, как мы видим, картина прямо противоположная: в равновесных сплавах локальной деформации на АФГ нет, но она появляется под воздействием избыточных вакансий. Можно привести еще два соображения, подтверждающих наличие сегрегационных эффектов на термических АФГ: 1) переход от неупорядоченных твердых растворов к упорядоченным при изменении концентрации Al в быстрозакаленных сплавах приводит к значительному падению объемной плотности закалочных призматических петель, которые являются следствием существования в кристаллической решетке пересыщения вакансиями; 2) нагрев упорядоченного быстрозакаленного сплава выше точки Курнакова с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры приводит к полному исчезновению локальной деформации на термических АФГ.

Термическая обработка при температурах 300 и 500 °C ниже температур фазовых превращений $\text{A2} \leftrightarrow \text{B2}$, $\text{A2} \leftrightarrow \text{A2} + \text{DO}_3$ приводит к заметным изменениям как фазового состава сплавов, так и морфологии термических АФГ. В сплаве с 22 ат.% Al уже после отжига при 300 °C на микроэлектронogramмах появляются интенсивные сверхструктурные рефлексы как с четными, так и с нечетными индексами. На соответствующих темнопольных изображениях наблюдаются состыковавшиеся домены приблизительно одинакового размера, ~ 5 нм (рис. 1.34).

В сплавах, содержащих 25 и 31 ат.% Al, отжиг при 300 и 500 °C приводит к некоторому увеличению эффективного размера доменов, разделенных АФГ с $\mathbf{R} = a/2\langle 111 \rangle$ (до 400 нм после отжига 500 °C, 1 ч). Отжиг при 500 °C вызывает изменение морфологии термических АФГ с $\mathbf{R} = a\langle 100 \rangle$. На рис. 1.34 показан

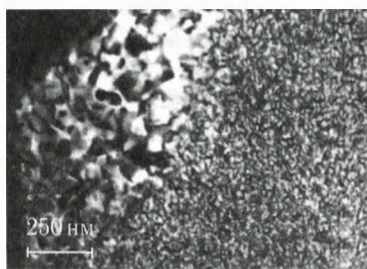


Рис. 1.34. Влияние термообработки на морфологию антифазных границ в сплаве Fe–28 ат.% Al (500 °C – 1 ч); $g = 111$

пример протекания процесса коалесценции доменов, разделенных АФГ этого типа, в сплаве Fe–28 ат.% Al. Видно, что в пределах одного зерна сосуществуют как бы две «фазы»: участки исходной структуры с малыми доменами и участки структуры с укрупненными доменами. Следует подчеркнуть, что участки «фазы» с укрупненными доменами возникают первоначально в зонах, непосредственно прилегающих к высокоугловым границам зерен (см. рис. 1.34). «Двухфазная» доменная структура (рис. 1.34) может быть реализована только при условии неодинаковой скорости коалесценции доменов в различных областях зерна, что в свою очередь может быть связано с концентрационными неоднородностями либо с неоднородным распределением частиц второй фазы [80]. Можно предполагать, что преимущественное развитие процесса превращения $B2 \rightarrow DO_3$ в приграничных объемах обусловлено неоднородным распределением одного из компонентов трехкомпонентного твердого раствора, где в качестве одного из компонентов, которым обеднены приграничные объемы, выступают избыточные вакансии. В случае, если объемная плотность закалочных вакансий в подрешетках сверхструктур B2 и DO_3 неодинакова, но для B2 она больше, то процесс фазового перехода $B2 + DO_3 \rightarrow DO_3$ более интенсивно будет протекать в областях, примыкающих к высокоугловым границам.

В работе [81] на примере фазового превращения $A2 \rightarrow B2$ показано, что наибольшее увеличение вакансионной плотности достигается при температурах, близких к точке Курнакова. При этом можно реализовать увеличение вакансионной плотности на несколько порядков. В сплавах, содержащих 25–31 ат.% Al, температура фазового перехода $A2 + B2$ лежит на диаграмме состояний на несколько сотен градусов выше температуры фазового перехода $B2 \rightarrow DO_3$. Поэтому при закалке из расплава в сверхструктуре B2 может быть зафиксирована существенно большая плотность закалочных вакансий.

Термическая обработка ниже соответствующей точки Курнакова не приводит к ослаблению интенсивности аномального полосчатого контраста от АФГ при действии основных рефлексов, однако отжиг выше точки Курнакова с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры заметно ослабляет и даже полностью подавляет его.

Таким образом, в сплавах Fe–Al, содержащих менее 20 ат.% Al, наблюдаются лишь эффекты ближнего упорядочения. Наиболее полно картина диффузного рассеяния рентгеновских лучей и электронов, связанная с эффектами ближнего порядка в этих сплавах, рассмотрена в работах [82, 83]. Кроме диффузного рассеяния, обусловленного максимумами в узлах обратной решетки сверхструктуры DO_3 , в этих сплавах наблюдается также диффузное рассеяние, связанное со смещением атомов из узлов идеальной ОЦК-решетки. Авторы работы [83] предположили на основании наблюдавшейся ими картины диффузного рассеяния, что смещения атомов в сплавах Fe–Al, содержащих около

18 ат. % Al, связаны с образованием локальных атомных конфигураций по типу антиомега-фазы. Детальный анализ картины диффузного рассеяния, наблюдающейся в быстрозакаленных сплавах с 18–20 ат. % Al, показывает, что его можно интерпретировать в рамках представлений о ближнем порядке замещения и о ближнем порядке смещений с образованием атомных конфигураций по типу антиомега-фазы. Вместе с тем, в отдельных случаях на микроэлектронogramмах наблюдались эффекты диффузного рассеяния, не укладывающиеся в эти представления. По-видимому, это связано с влиянием высокой концентрации неравновесных закалочных вакансий, способных выполнять роль третьего компонента в твердом растворе [37]. Например, характер диффузного рассеяния вблизи матричных рефлексов типа 222, 400 лучше описывается моделью смещений атомов, возникновение которых, как считают авторы работы [84], обусловлено взаимодействием подрешеток упорядоченного твердого раствора с вакансиями.

В сплаве Fe–22 ат. % Al на диаграмме состояний при охлаждении с малыми скоростями реализуется фазовый переход $A2 \rightarrow DO_3 + A2$ (рис. 1.30). После закалки из расплава в неупорядоченной матрице наблюдаются выделения фазы B2 при сохранении эффектов ближнего порядка замещения по типу DO_3 и ближнего порядка смещений. Таким образом, сверхскоростная закалка ведет к подавлению равновесного фазового перехода первого рода $A2 \rightarrow DO_3 + A2$ и стимулирует фазовый переход $A2 \rightarrow A2 \rightarrow B2 + A2$, который характерен для более высокого содержания Al.

В стехиометрическом сплаве Fe–25 ат. % Al после закалки из расплава в матрице, упорядоченной по типу B2, существуют наномасштабные выделения фазы DO_3 . Иными словами, здесь реализуется двухфазное состояние $B2 + DO_3$ которого вообще нет на диаграмме состояний. Характер морфологии АФГ, возникших при упорядочении, позволяет заключить [37], что при закалке из расплава реализуется последовательность фазовых превращений $A2 \rightarrow B2 \rightarrow B2 + DO_3$. В сплавах, содержащих 28–31 ат. % Al, сохраняется тот же фазовый состав, что и в сплаве с 25 ат. % Al, а также аналогичная последовательность фазовых превращений. Объемная доля фазы DO_3 несколько возрастает по мере увеличения содержания Al, но правило рычага при этом не соблюдается. В сплаве с 37 ат. % Al обнаружена в отличие от [73] только упорядоченная фаза B2.

Термическая обработка при 300–500 °C переводит структуру быстрозакаленных сплавов Fe–Al в равновесное состояние в полном соответствии с диаграммой состояний (рис. 1.30). В сплаве с 22 ат. % Al при отжиге протекает фазовый переход $B2 \rightarrow DO_3$, в результате чего образуется двухкомпонентная смесь фаз: A2 (матрица) + DO_3 (ультрадисперсные выделения). Тот факт, что перестройка структуры происходит именно в такой последовательности, а не, например, в последовательности $A2 \rightarrow DO_3 + A2$ следует из размерного соответ-

ствия упорядоченных областей по типу B2 в закаленном состоянии и областей, упорядоченных по типу DO₃, в отожженном состоянии. В сплавах, содержащих 25–31 ат.% Al, фазовый состав B2 + DO₃ сохраняется вплоть до температуры отжига 500 °С, далее происходит переход к равновесному состоянию: B2 → DO₃.

Для всего спектра исследованных составов сплавов, как и в случае быстрозакаленных сплавов Fe–Si [75], наиболее характерным с точки зрения дефектов, формирующихся при закалке из расплава, является следующее: 1) наличие высокой объемной плотности призматических дислокационных петель и субмикропор, количественные характеристики которых заметно зависят от состава сплава; 2) присутствие в некоторых участках высокой плотности дислокаций, претерпевших в той или иной степени релаксационную перестройку, ведущую к заметной фрагментации исходных микрокристаллитов (рис. 1.35).

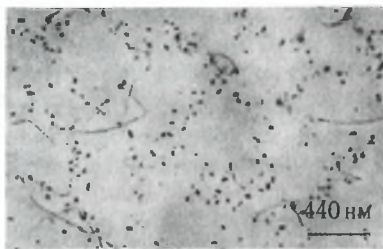


Рис. 1.35. Дислокационные петли в быстрозакаленном сплаве Fe–25 ат.% Al. Светлое поле, $g = 220$

Увеличение содержания Al приводит к значительному снижению объемной плотности закалочных петель (рис. 1.36). При этом распределение петель и субмикропор по зерну носит неоднородный характер: приграничные области микрокристаллитов обогащены этими дефектами. Кроме того, распределение петель и субмикропор носит ячеистый характер (рис. 1.35). Призматические дислокационные петли не обнаруживают четко выраженной преимущественной ориентации и состоят, как показал **gb**-анализ, из дислокаций с вектором Бюргерса $a/2\langle 111 \rangle$ и $a\langle 100 \rangle$. Средний размер петель в закаленном состоянии вдали от границ зерен составляет для сплавов с 20–22 ат.% Al 25 нм, несколько

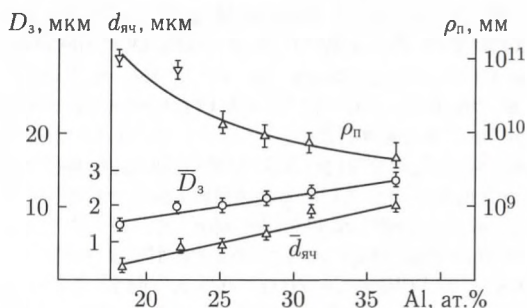


Рис. 1.36. Зависимость объемной плотности дислокационных петель ρ_n эффективного размера зерна D_z и ячейки $d_{яч}$ от состава сплавов Fe–Al

увеличиваясь по мере приближения к приграничным объемам и по мере возрастания содержания алюминия в сплаве.

Расчет, проведенный исходя из среднего размера петель и величины их вектора Бюргерса, показывает [85], что в сплавах Fe-Al закаливается избыточная вакансионная плотность порядка 10^{-3} – 10^{-6} , значение которой зависит от состава. В процессе термических обработок внутри зерен происходит уменьшение дислокационной плотности вплоть до полного очищения микрокристаллитов от дефектов при температурах отжига около 700 °C.

Дислокационная структура быстрозакаленных сплавов Fe-Al подобна наблюдавшейся ранее в сплавах Fe-Si, полученных тем же методом быстрой закалки [75]. Общая тенденция к снижению объемной плотности дислокационных петель по мере увеличения содержания Al обусловлена, как и в сплавах Fe-Si, где изменялась концентрация Si, снижением температуропроводности материала. Вместе с тем, определенное влияние, несомненно, оказывают сложные перестройки упорядоченных фаз, происходящие при быстрой закалке в твердом растворе замещения. Подобное влияние сверхструктур отмечалось и в сплавах Fe-Si [75], где по мере роста концентрации Si наблюдался переход от структуры A2 к структуре A2 + B2, сопровождавшийся резким снижением объемной плотности призматических дислокационных петель.

Неоднородный характер распределения дислокационных петель внутри микрокристаллитов, как показано в [75], непосредственно связан с механизмом кристаллизации. В сплавах Fe-Al во всем исследованном концентрационном интервале кристаллизация протекает по дендритному механизму и повышенная плотность петель по границам дендритных ячеек обусловлена эффектом «ловушки» свободного объема в границах соседних дендритов в процессе движения фронта кристаллизации.

В системе Fe-Al исследованной области составов кристаллизация сплава при ультравысоких скоростях охлаждения, достигаемых методом спиннингования, происходит в основном по дендритному механизму без образования вторичных ветвей. Рост содержания Al приводит к увеличению размеров дендритных ячеек от 0,5 до 2 мкм (рис. 1.36).

В отличие от сплава Fe-Si-Al (сендаст) в сплавах Fe-Al не наблюдаются сферолиты, образованные при кристаллизации со стороны свободной поверхности ленты. Методом локального рентгеновского микроанализа удалось установить, что изменение состава от границы ячейки к ее центру происходит в пределах твердого раствора и составляет в рамках полуколичественного анализа по отдельным точкам несколько ат. % Al (границы ячеек обогащены Al) [10].

Строение высокоугловых границ зерен в быстрозакаленных сплавах Fe-Al по существу идентично сплавам Fe-Si-Al или Fe-Si, полученным тем же методом [75]. Для торцевых сечений наиболее характер-

ной особенностью являются столбчатые зерна, слегка отклоненные от перпендикуляра к плоскости ленты в направлении движения ленты на диске в процессе закалки. В сечении, параллельном поверхности ленты, зерна равноосны, а их эффективный размер увеличивается по мере роста содержания Al в сплавах (в пределах нескольких микрон).

Текстурные исследования, проведенные с обеих сторон ленты, показали, что кристаллографическая текстура сплавов очень рассеяна. Единственный характерный для всех быстрозакаленных сплавов компонент текстуры (100) $[0kl]$ отклонен по плоскости на угол $10\text{--}20^\circ$. Динамика изменений размера зерна по мере увеличения температуры отжига существенно отличается от таковой в быстрозакаленных сплавах Fe–Si. Рост зерен происходит более вяло, но в то же время монотонно. Размер зерна после отжига 1100°C , 1 ч достигает $40\text{--}70$ мкм, что примерно вдвое меньше размера зерна в сплавах Fe–Si. Кроме того, рост зерен в сплавах Fe–Al не приводит к усилению кристаллографической текстуры и даже, наоборот, ослабляет ее. Иными словами, в сплавах Fe–Al не наблюдается явление квазивторичной рекристаллизации, отмеченное нами в сплавах Fe–Si, а процесс роста зерен происходит в рамках собирательной рекристаллизации. Можно предложить несколько возможных причин существенных различий в характере процесса роста зерен. Главная, по-видимому, заключается в очень сильном рассеянии по плоскости единственного (и очень слабого) компонента текстуры (100) $[0kl]$ в сплавах Fe–Al. Кроме того, процессы вторичной рекристаллизации, возможно, не получили развития из-за низкой плотности закалочных петель и субмикропор, выполняющих роль ингибиторной фазы, или из-за их низкой термической стабильности.

1.5. Сплавы Fe–Ni

Малый размер зерна и специфические особенности структуры сплавов, закаленных из расплава, безусловно, должны оказывать ощутимое влияние на условия протекания мартенситных превращений. В ряде исследований [86, 87] была поставлена задача получить этим методом сверхмелкое зерно в сплавах Fe–Ni, а затем проследить влияние быстрозакаленного состояния высокотемпературной γ -фазы на кинетику сдвигового превращения и на морфологию образующегося мартенсита. Наиболее корректно это можно сделать, если химический состав исследованных сплавов подбирался бы таким образом, чтобы процессы образования микрокристаллической структуры исходной γ -фазы и процессы образования мартенсита охлаждения происходили поэтапно: сначала формировалась быстрозакаленная структура при охлаждении до комнатной температуры, а затем при охлаждении ниже комнатной температуры происходило образование мартенсита. Это давало бы возможность детально проанализировать особенности структуры исходной γ -фазы и их влияние на мартенситное превращение [88].

Особенности структуры высокотемпературной γ -фазы. После закалки из расплава структура Fe–Ni сплавов с 29, 30 и 32 % Ni представляла собой микrokристаллическую γ -фазу. На рис. 1.37 представлены гистограммы распределения зерен исходной γ -фазы по размерам и числу ближайших соседей в сплаве H32 [89]. В остальных сплавах гистограммы имели аналогичный характер. Размер зерен колебался от 0,1 до 12 мкм, при этом средний размер зерна варьировал в пределах от 2,5 до 8,7 мкм. Число ближайших соседей колебалось от 3 до 12, а наибольшее количество зерен (30–35 % от общего числа) было окружено пятью ближайшими соседями.

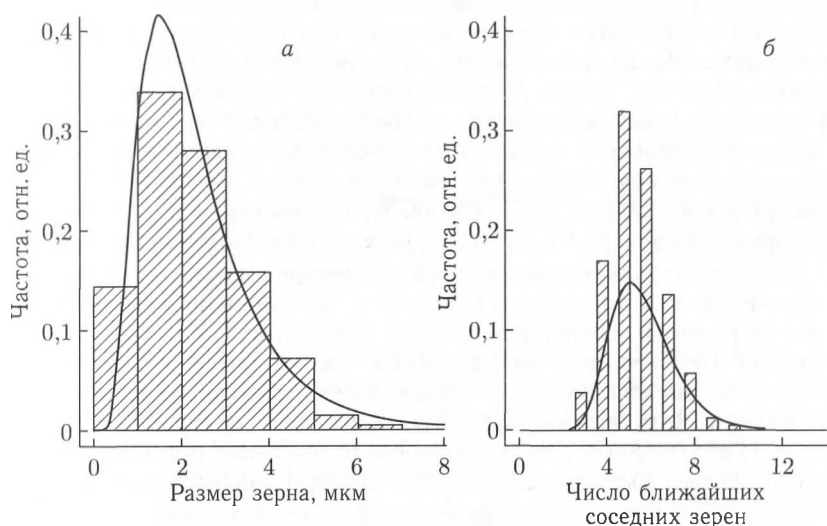


Рис. 1.37. Гистограмма распределения по размерам (а) и по числу соседств (б) зерен γ -фазы в сплаве H32 после закалки из расплава

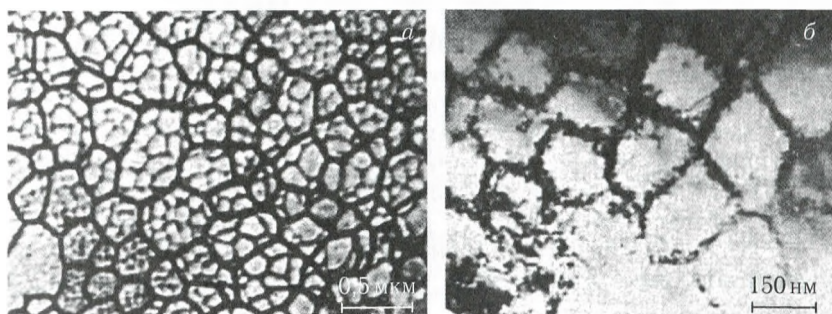


Рис. 1.38. Дендритные ячейки и закалочные дефекты, сегрегировавшие на дендритных ячейках в сплавах железо–никель, закаленных из расплава: а — сплав с 30 % Ni, световая микроскопия, б — сплав с 32 % Ni, ПЭМ

Полученная структура характеризуется наличием дендритных ячеек размером от долей микрона до нескольких микрон, имеющих форму, близкую к правильным многоугольникам (рис. 1.38). Ячейки более ярко выражены на «свободной» (не прилегающей к закалочному диску) поверхности ленты.

Наличие ячеистой субструктуры свидетельствуют о том, что в условиях закалки из жидкого состояния в сплавах Fe–Ni реализуется дендритно-ячеистый механизм кристаллизации и затвердевание осуществляется движением ячеистого фронта. Так как ячеистый характер фронта кристаллизации обусловлен существованием зоны концентрационного переохлаждения расплава [45], то это подразумевает некоторое различие в химическом составе по границам ячеек, где должно происходить обогащение атомами растворенного элемента, и в их средних областях. Характер электронномикроскопического контраста на границах ячеек действительно свидетельствует о существовании в быстрозакаленных сплавах химической неоднородности на субмикроструктурном уровне. Как было показано в работе [90], в быстрозакаленных сплавах Fe–Ni (30–40 % Ni) границы ячеек обогащены никелем (примерно на 1 % Ni) по сравнению с центральной зоной ячеек.

Для быстрозакаленных сплавов характерно также наличие дислокационной субструктуры, связанной с закалочными напряжениями и незавершенной структурой границ зерен (рис. 1.38). Наблюдается заметная корреляция в расположении границ ячеек и дислокаций: накопление дислокаций по границам ячеек, так что дислокационные субграницы практически полностью совпадают с границами ячеек. Часто можно наблюдать незавершенные малоугловые границы, а также большеугловые границы, содержащие высокую плотность дислокаций.

В процессе отжига происходят следующие изменения микроструктуры быстрозакаленных сплавов. До температур отжига 800–900 °C не наблюдается заметного увеличения размера зерна, при этом еще сохраняются элементы ячеистой структуры. Небольшое увеличение размера зерна наблюдается после отжига при 950 °C, и только после отжига при 1000 °C наблюдался заметный рост зерна (в несколько раз). Одновременно происходило исчезновение ячеистой структуры, что свидетельствует о выравнивании химического состава по границам и телу ячеек. Зависимость среднего размера зерна от температуры отжига аналогична для всех трех изученных сплавов и является типичной для быстрозакаленных сплавов на основе железа [85]. Весьма любопытным следует признать тот факт, что после высокотемпературного отжига, когда поликристаллический ансамбль зерен становится, очевидно, существенно более равновесным, число ближайших соседей остается доминирующим.

Особенности протекания мартенситного превращения. На рис. 1.39 представлены зависимости от температуры предварительного отжига объемной доли мартенсита, образующегося при резком охлаж-

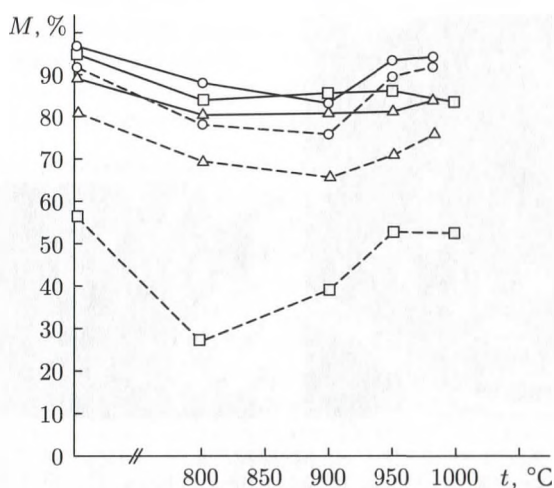


Рис. 1.39. Зависимость объемной доли мартенситной фазы от температуры отжига (1 ч) сплавов с 29% Ni (о), с 30% Ni (Δ) и с 32% Ni (□). Закалка на мартенсит при -196°C . Сплошная линия — контактная поверхность ленты, штрихованная — свободная поверхность

дении исследованных быстрозакаленных сплавов в областях матрицы, непосредственно примыкающих к контактной и к свободной поверхностям ленты [86]. Видно, что в исходном (после закалки из расплава) состоянии объемная доля мартенсита на контактной поверхности для всех без исключения сплавов выше, чем на свободной поверхности. Это различие тем выше, чем выше содержание никеля в исследованном сплаве. Кроме того, объемная доля мартенсита на контактной поверхности слабо изменяется с температурой отжига, но достаточно заметно изменяется на свободной поверхности. По мере увеличения температуры отжига она сначала падает, а затем медленно растет (минимальное количество мартенсита соответствует отжигу при 800°C).

Структурные исследования показали, что средний размер зерна исходной γ -фазы на обеих поверхностях ленточных образцов был примерно одинаков и, более того, размер зерна кардинально не менялся по мере отжига быстрозакаленных лент вплоть до 950°C . Как показали электронномикроскопические исследования, характер протекания мартенситного превращения был совершенно одинаковым в областях, прилегающих как к контактной, так и к свободной поверхностям ленты (рис. 1.40). Остроугольные зигзагообразные группировки кристаллов мартенсита на обеих поверхностях для сплавов Н29 ($M_n = -23^{\circ}\text{C}$), Н30 ($M_n = -50 \div -55^{\circ}\text{C}$) и Н32 ($M_n = -95^{\circ}\text{C}$) имеют одинаковый вид и относятся к хорошо известному в крупнозернистых высоконикелевых сплавах атермическому мартенситу [91]. Во всех сплавах

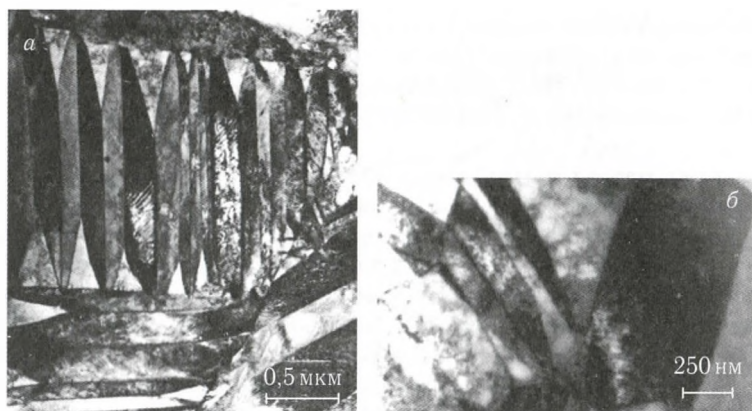


Рис. 1.40. Структура мартенситных кристаллов на контактной (а) и свободной (б) поверхности ленты быстрогозакаленного сплава Fe–30% Ni; ПЭМ

наблюдаются частично двойникованные кристаллы мартенсита с прямыми границами, но в сплавах H30 и H29 — с менее выраженным двойникованием. В сплаве H29 наблюдается также образование реечного мартенсита в областях ленты, примыкающих к контактной поверхности. Следует отметить, что в сверхмелком аустенитном зерне молниевидные группы мартенситных кристаллов располагались от одной границы зерна до другой и вследствие малых размеров зерен имели отношение толщины пластины к длине, близкое к единице [87]. Кроме того, наблюдались существенно более протяженные плоскости сопряжения соседних кристаллов. Это, очевидно, позволяет увеличить относительный объем мартенситной фазы в каждом, даже очень малом по размеру зерне и получить по мере приближения к температуре окончания превращения M_k объемную долю мартенсита почти такую же, как в крупнозернистом материале.

Известно, что в безуглеродистых Fe–Ni-сплавах с 27–33% Ni, закаленных из γ -области, возможно образование четырех морфологических типов мартенсита [92]. После охлаждения до 77 К образуется мартенсит, характерный для превращения с атермической кинетикой, — остроугольные зигзагообразные группировки пластинчатых частично двойникованных кристаллов [93]. При медленном охлаждении ниже комнатной температуры возможно образование реечного мартенсита и частично двойникованного мартенсита с габитусной плоскостью $\{225\}_\Delta$ по изотермической кинетике. Последние образуются, как правило, при температуре выше температуры начала атермического превращения [94]. Кроме того, во время электролитической полировки на поверхности образцов образуется поверхностный мартенсит, который морфологически отличается от мартенсита, образующегося в объеме образцов при охлаждении ниже комнатной температуры [95]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что во всех быстрозакаленных

сплавах наблюдается образование только атермического мартенсита (за исключением сплава H29). После отжига, по мере выравнивания состава, также не было обнаружено образования ни поверхностного, ни изотермического мартенсита с габитусной плоскостью $\{225\}_A$.

Природа концентрационного расслоения в быстрозакаленных сплавах Fe-Ni. Различные зависимости объемной доли превращенного объема на контактной и свободной поверхностях ленточных образцов на рис. 1.39 при одинаковом размере и кинетике роста аустенитного зерна, а также при сходном механизме мартенситного превращения, могут быть следствием либо влияния растягивающих и сжимающих закалочных напряжений, либо различного содержания легирующих элементов на контактной и свободной поверхностях ленты. Известно [96], что внешние упругие напряжения могут стимулировать протекание мартенситного превращения. Поэтому частичная релаксация закалочных напряжений, возникающих после закалки из расплава, при отжиге может привести к снижению объемной доли мартенсита охлаждения. Еще одной причиной снижения объемной доли мартенсита после отжига при температуре ниже 900°C может явиться сильно неравновесная структура границ зерен непосредственно после закалки из расплава (рис. 1.38). Такие границы в меньшей степени способны тормозить распространение мартенситного превращения. Отжиг переводит границы в более равновесное состояние и их «прозрачность» для распространения превращения по всему объему образцов сплавов заметно снижается.

Главной причиной неоднородного протекания мартенситного превращения в областях, прилегающих к контактной и свободной поверхности быстрозакаленных лент, является, на наш взгляд, наличие макроградиентной структуры, обусловленной неоднородностью химического состава по толщине ленты.

Рассмотрим представленный на рис. 1.41 фрагмент диаграммы состояний системы Fe-Ni. В процессе охлаждения расплава из области L сплав, содержащий, например, 32% Ni, начинает кристаллизироваться при температуре, соответствующей точке S на рис. 1.41. При этом первые кристаллы γ -фазы будут иметь состав, соответствующий точке A. По мере дальнейшего снижения температуры от точки S до точки F объемная доля кристаллической γ -фазы возрастает, а ее состав плавно меняется от состава, соответствующего точке A, до состава, соответствующего точке B.

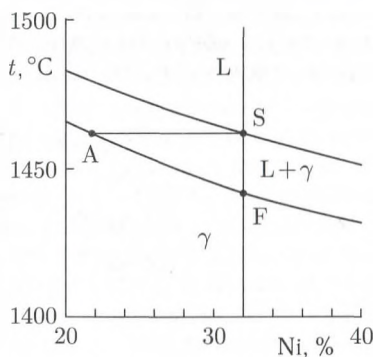


Рис. 1.41. Фрагмент диаграммы состояний системы Fe-Ni

Если перенести это рассмотрение на случай сверхскоростного охлаждения на диске-холодильнике, то можно отметить, что кристаллизация расплава, в результате которой формируется лента, начинается на поверхности контакта расплава и диска (контактная поверхность ленты), а заканчивается на противоположной поверхности ленты, не контактирующей с диском (свободная поверхность ленты). Если бы процесс спиннингования проходил достаточно медленно, то формирующиеся кристаллиты успевали бы за счет процесса диффузии изменять свой состав в соответствии с кривой АФ. Но поскольку скорость закалки очень велика, даже при столь высоких температурах кристаллизации процесс диффузионного перераспределения элементов не в состоянии обеспечить равновесной концентрации никеля в быстрозакаленной ленте, особенно на заключительной стадии кристаллизации на свободной поверхности, когда температура расплава заметно ниже, чем на ранних стадиях кристаллизации. В этой связи следует ожидать неоднородного (градиентного) распределения компонентов сплава по толщине быстрозакаленной ленты, особенно в областях, прилегающих к свободной поверхности. Для проверки этого предположения было проведено исследование химического состава приповерхностных областей быстрозакаленной ленты методом EDX [90]. По мере продвижения от контактной поверхности до толщины около 40–50 мкм концентрация никеля остается примерно постоянной, а затем резко возрастает на 1,5–2% в слое 10 мкм, непосредственно примыкающем к свободной поверхности. После отжига до температур 800–900 °С концентрация никеля на обеих поверхностях практически не меняется. И только после отжига при 980 °С намечается тенденция к выравниванию кон-

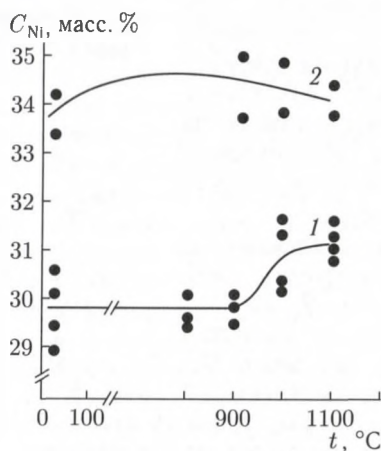


Рис. 1.42. Зависимость содержания никеля на контактной (1) и свободной (2) поверхностях ленты быстрозакаленного сплава с 32% Ni от температуры отжига (1 ч)

центрации никеля. Так, в сплаве Н29 на контактной поверхности концентрация Ni составляет 29,0%, на расстоянии 40–50 мкм от контактной поверхности — 28,9%, на свободной поверхности — 29,9%.

На рис. 1.42 приведены данные по изменению химического состава в сплаве Н32, где эффект различия объемных долей мартенсита на различных поверхностях был максимальным. Поскольку характер кривых на рис. 1.39, где содержится информация об объемной доли образовавшегося мартенсита применительно к этому же сплаву, и на рис. 1.42 аналогичен, можно утверждать, что основной причиной обнаруженного эффекта в сплавах, закаленных из расплава, является различное содержание никеля в областях сплавов, примыкающих к различным поверхностям ленточных образцов.

Таким образом, мы можем констатировать, что в процессе закалки из расплава в сплавах Fe–Ni происходит заметное расслоение по никелю и мы имеем дело по существу с естественным ленточным композитом.

Влияние закалки из расплава на температуру начала мартенситного превращения. Применительно к сплаву Н32 проводилось измерение мартенситной точки на различных поверхностях быстрозакаленных ленточных образцов [86]. На контактной поверхности мартенситное превращение начиналось при -95°C , а на свободной поверхности ($\approx 33,8\%$ Ni) — при гораздо более низкой температуре. Для того чтобы установить, продолжается ли мартенситное превращение на свободной поверхности лент при температуре ниже -196°C (температура кипения жидкого азота), образцы охлаждались в жидком гелии до температуры -269°C (температура кипения жидкого гелия) и затем вновь строились зависимости объемной доли превращенной γ -фазы от температуры предварительного отжига на обеих поверхностях ленты. Полная идентичность графиков свидетельствовала о том, что на свободной поверхности при температуре ниже -196°C превращение не продолжается. Сравнение полученных результатов с классической работой О. П. Максимовой и др. [97], где микрокристаллическое состояние получали рекристаллизационным отжигом, показывает, что при том же самом среднем размере зерна и содержании Ni $\approx 30,3\%$ значение M_n на контактной стороне ленты сплава Н32 оказалось в случае закалки из расплава значительно более низким, чем полученное в работе [97] значение (-95°C вместо -50°C). В то же время, значение объемной доли мартенситной фазы оказалась в нашем случае более высоким (95% вместо 63%). Расхождение, со всей очевидностью, может быть связано с различными способами получения микрокристаллической структуры исходной γ -фазы. Метод получения микрокристаллического состояния существенно влияет на характер кристаллографической текстуры и субструктуры, а также на особенности строения границ зерен исходной фазы. Структура γ -фазы после закалки из расплава несет в себе ряд характерных особенностей (рис. 1.38). Именно они

приводят к тому, что мартенситное превращение в быстрозакаленных сплавах начинается при более низкой температуре, но, начавшись, протекает более интенсивно, что увеличивает объемную долю превращенного объема после охлаждения до температуры -196°C .

1.6. Сплавы Fe–Co

Сплав FeCo с эквиатомным соотношением компонентов относится к классу магнитномягких материалов и обладает наибольшими значениями температуры Кюри и индукции магнитного насыщения, а также высоким значением магнитострикции. Полная реализация всех этих свойств встречает серьезные трудности из-за высокой хрупкости сплава, в значительной степени обусловленной образованием сверхструктуры типа B2 [63]. Для повышения пластичности сплава FeCo его легируют, как правило, ванадием. Это приводит к некоторому снижению магнитных свойств, но благоприятно сказывается на пластичности [98].

Как известно [63], при охлаждении в сплаве FeCo протекает последовательно два фазовых превращения: полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ (ГЦК \rightarrow ОЦК) в интервале температур $960\text{--}970^{\circ}\text{C}$ и упорядочение ОЦК твердого раствора по типу B2 при 730°C . Полиморфное превращение при «обычных» скоростях превращения протекает полностью, и при комнатной температуре в сплаве не обнаруживается следов высокотемпературной γ -фазы. Переход в упорядоченное состояние относится к фазовому переходу второго рода и подавить его «обычной» закалкой практически не удастся.

Электронномикроскопические наблюдения показали, что после закалки из расплава в сплаве отсутствуют какие-либо признаки протекания мартенситного превращения [99]. Вместе с тем, по границам зерен обнаружены частицы остаточной γ -фазы (рис. 1.43). Объемная доля γ -фазы составляет около 5%, причем наблюдается тенденция к снижению этого значения по мере увеличения толщины закаленных ленточных образцов.

Исследования, выполненные методом высокотемпературной магнитометрии, показывают (рис. 1.44), что при температуре 500°C наблюдается резкое возрастание коэрцитивной силы и снижение максимальной магнитной проницаемости. По-видимому, при этой температуре протекает превращение остаточной γ -фазы, сопровождающееся фазовым наклепом. Это подтверждается тем об-

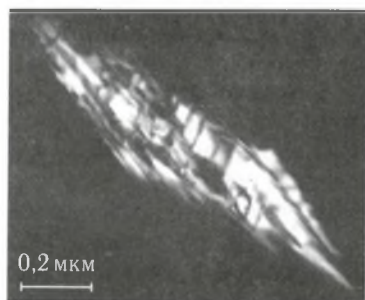


Рис. 1.43. Темнопольное изображение остаточной γ -фазы в сплаве FeCo, закаленном из жидкого состояния

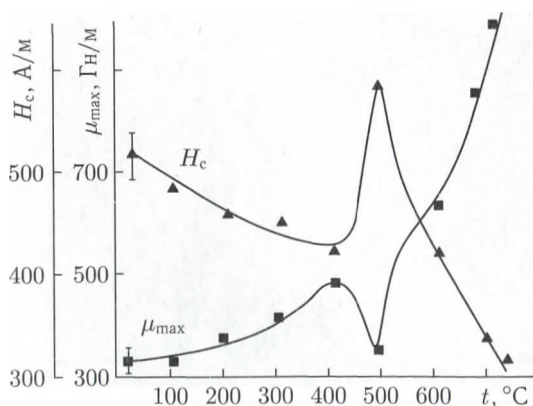


Рис. 1.44. Температурная зависимость коэрцитивной силы H_c и максимальной магнитной проницаемости μ_{max} для микрокристаллического сплава FeCo

стоятельством, что электронномикроскопические наблюдения сплава, отожженного при 500 °C и выше, не выявляют каких-либо признаков существования остаточной γ -фазы.

На рис. 1.45, *а* представлена микроэлектронограмма сплава FeCo, полученного методом закалки из расплава. Наблюдается слабый сверхструктурный рефлекс, свидетельствующий о протекании процессов упорядочения по типу B2. На рис. 1.45, *б* приведено изображение термических АФГ, полученное при действии сверхструктурного рефлекса. Морфология АФГ типична для перехода типа порядок \rightarrow беспорядок при наличии двух подрешеток упорядочения. Размер доменов составляет после закалки 5–10 нм и заметно возрастает при изотермическом отжиге выше 400 °C одновременно с ростом интенсивности сверхструк-

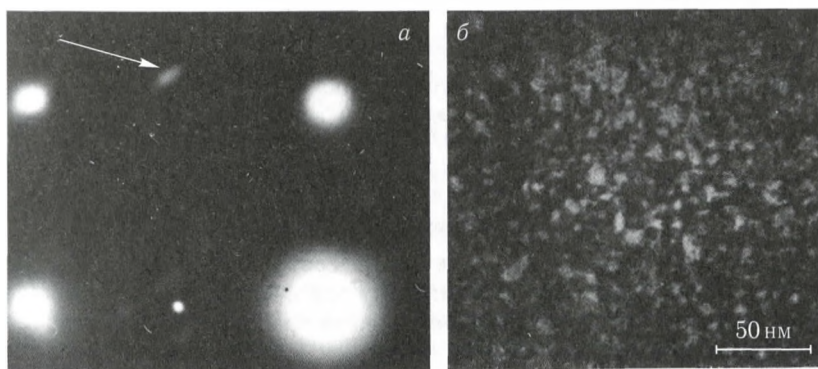


Рис. 1.45. Электронограмма при ориентировке фольги (110), где стрелкой указан дополнительный максимум рассеяния (*а*) и темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе (*б*)

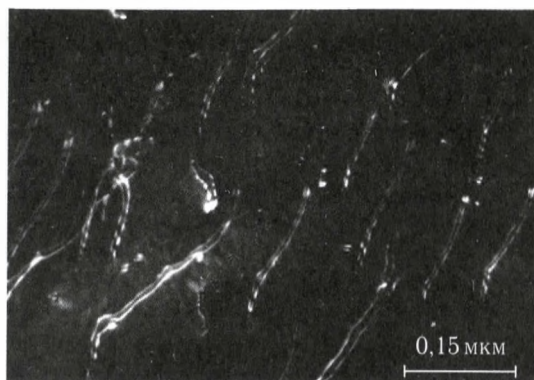


Рис. 1.46. Дислокационная структура в микрокристаллическом сплаве FeCo после слабой пластической деформации растяжением. Темнопольное изображение при действии матричного рефлекса 110, режим слабого пучка

турных рефлексов. Как известно [30], интенсивность сверхструктурных рефлексов не может служить количественным критерием дальнего порядка в сверхструктурах. Кроме того, в сплаве FeCo с близкими значениями атомных факторов рассеяния компонентов не применим для этой цели и метод рентгеноструктурного анализа [63]. Для количественной оценки степени порядка по типу В2 в сплаве FeCo была оценена степень расщепления парных сверхдислокаций. На рис. 1.46 показан пример парных сверхдислокаций, возникших в быстрозакаленном сплаве в результате незначительной пластической деформации растяжением. В случае идентичных типов сверхдислокаций и плоскости расположения сдвиговой АФГ в изученном и «реперном» сплаве степень порядка легко может быть определена по формуле [63]:

$$\eta_{\text{и}} = \eta_{\text{р}} (r_{\text{р}}/r_{\text{и}})^{1/2},$$

где $\eta_{\text{и}}$ и $\eta_{\text{р}}$ — степень дальнего порядка; $r_{\text{и}}$ и $r_{\text{р}}$ — ширина парной сверхдислокации соответственно для исследуемого и «реперного» сплава.

Статистический анализ ширины расщепления парных сверхдислокаций показал, что значение η в сплаве, закаленном из расплава, колеблется от 0,4–0,5 до 0,75–0,85 в зависимости от толщины ленточных образцов. Большей толщине ленты соответствует более высокая степень порядка по типу В2. Поскольку при спиннинговании расплава эффективная скорость охлаждения обратно пропорциональна конечной толщине, в образцах с меньшей толщиной (более высокой скоростью охлаждения) степень порядка ниже, чем в образцах с большей толщиной (более низкой скоростью охлаждения). Наименьшее значение степени порядка (0,4–0,5), полученное при ЗЖС, столь велико, что вслед за выполненными ранее исследованиями [6, 75] можно конста-

тировать, что ЗЖС не способна подавить процессы атомного упорядочения, протекающие по механизму фазовых превращений второго рода. Применительно к полиморфному превращению можно отметить, что оно также не изменило своего механизма и не приобрело явных признаков мартенситного превращения.

Детальный анализ микроэлектронogramм быстрозакаленного сплава выявляет существование на них дополнительных максимумов диффузного рассеяния, расположенных в узлах обратного пространства с ориентировочными координатами $2/3 \langle 111 \rangle$ и $4/3 \langle 111 \rangle$ и несколько смещенных из указанных положений навстречу друг другу в направлении $\langle 111 \rangle$ (см. рис. 1.45, а). На темнопольных изображениях при действии максимумов диффузного рассеяния можно наблюдать характерный пятнистый контраст с размером отдельных фрагментов около 5 нм (рис. 1.47). Последующий отжиг не приводил к росту интенсивности максимумов диффузного рассеяния и к увеличению размеров фрагментов пятнистого контраста. Характерно, что эффекты диффузного рассеяния не наблюдались в образцах, где степень порядка была минимальна, но они возникали в них при последующем изотермическом отжиге.

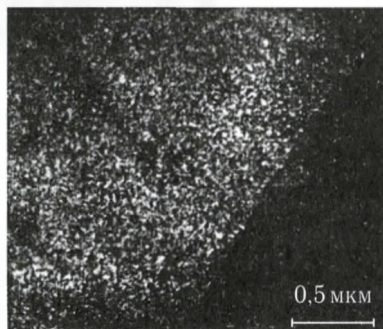


Рис. 1.47. Темнопольное изображение при действии максимума диффузного рассеяния типа $4/3 \langle 111 \rangle$. Микрокристаллический сплав FeCo при степени атомного порядка 0,75–0,85

Дополнительные максимумы диффузного рассеяния, зафиксированные нами на микроэлектронogramмах закаленных сплавов, полностью совпадают с теми, которые наблюдались ранее в сплавах Fe–Al [82]. Авторы работы [82] показали, что эти эффекты обусловлены ближним порядком смещений в расположении атомов. В нашем случае диффузные максимумы наблюдались только в тех образцах, прошедших ЗЖС, в которых $\eta = 0,75–0,85$. Они в то же время отсутствовали в образцах, для которых $\eta = 0,4–0,5$, но появлялись при последующем отжиге. Следует отметить, что упорядоченный сплав FeCo, полученный «обычным» способом и имеющий $\eta = 0,75–0,85$, не обнаруживает на электронogramмах дополнительных максимумов интенсивности. Таким образом, мы вправе утверждать, что определяющую роль в формировании ближнего порядка смещений в системе Fe–Co играют, с одной стороны, избыточные вакансии, фиксируемые в твердом растворе в процессе ЗЖС, и, с другой — достаточно высокая степень дальнего порядка по типу В2. Отсутствие хотя бы одного из этих условий не дает возможности проявиться эффектам статических смещений,

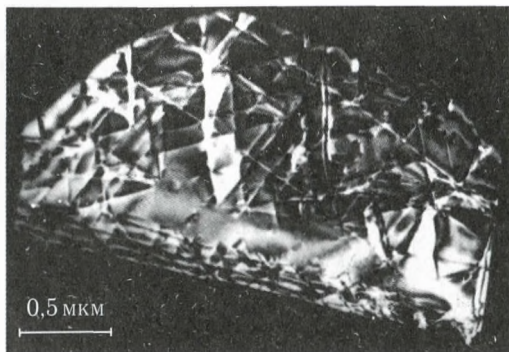


Рис. 1.48. Темнопольное изображение границы зерна в микрокристаллическом сплаве FeCo, расположенной в плоскости фольги. Рефлекс 200

ведущим к формированию эффектов диффузного рассеяния на микроэлектронogramмах.

В отличие от других упорядочивающихся сплавов на основе железа [6, 75] в структуре сплава FeCo после закалки из расплава практически полностью отсутствуют призматические дислокационные петли закалочного происхождения. Можно наблюдать лишь отдельные субмикропоры, расположенные преимущественно по границам зерен (рис. 1.48).

Важной чертой структуры быстрозакаленных сплавов FeCo является то обстоятельство, что фазовая перекристаллизация, протекающая при резком охлаждении, изменяет характер структуры, сформировавшейся в условиях высоких скоростей охлаждения. В частности, в структуре сплава FeCo полностью отсутствуют призматические дислокационные петли, связанные с пересыщением решетки закалочными вакансиями и характеризующиеся объемной плотностью 10^{10} – 10^{11} мм⁻³ в других сплавах железа, не претерпевающих полиморфного превращения в процессе закалки [75]. Вместе с тем субмикропоры не поглощаются межфазными границами и наследуются структурой α -фазы. Наследуются также и границы дендритных ячеек, представляющие, по существу, области, обогащенные одним из компонентов сплава. Следствием полиморфного превращения является также необычная форма границ зерен α -фазы. Взаимодействие межфазных границ при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении и закалочных дефектов обуславливает не только резкое изменение плоскости расположения границ зерен, но и большую концентрацию в них дислокаций и субмикропор. Тем не менее, эти дефекты не столь резко тормозят миграцию границ, как в случае большой плотности призматических петель. Достаточно сказать, что резкий рост зерна в сплаве FeCo удается зафиксировать при отжигах выше 500 °C, в то время как в сплавах Fe–Si, Fe–Si–Al этот процесс наблюдается при температурах выше 900 °C [6, 75].

Размер зерна сплава FeCo после закалки составляет около 5 мкм и не меняется вплоть до температуры отжига 500 °С (рис. 1.49). Далее происходит резкий рост до 20 мкм и последующее снижение, связанное с фазовой перекристаллизацией. Для микрокристаллических сплавов FeCo характерны зерна произвольной формы с сильно развитой субструктурой различной степени совершенства. В частности, наблюдаются плоские участки границы зерна, параллельные кристаллографическим плоскостям с малыми индексами. Для исследованного сплава характерны две особенности тонкого строения границ зерен: наличие «винтообразных» границ с 180° поворотом плоскости границы на расстояниях порядка нескольких микрон (рис. 1.50) и наличие высокой плотности дефектов (дислокаций и субмикропор) в плоскости границы (см. рис. 1.48). Отжиг ведет к заметному снижению плотности дислокаций.

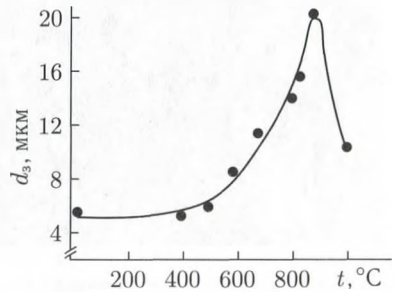


Рис. 1.49. Зависимость размера зерна от температуры отжига в сплаве FeCo, закаленном из расплава

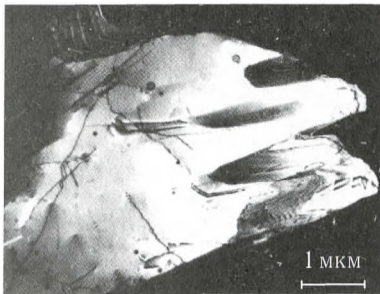


Рис. 1.50. Тонкое строение границ зерен сплава FeCo, подвергнутого ЗЖС. Темнопольное изображение в матричном рефлексе 110

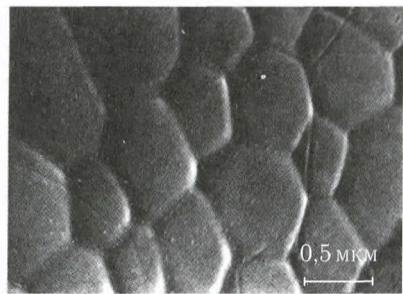


Рис. 1.51. Структура кристаллизации сплава FeCo, закаленного из расплава, со стороны свободной поверхности, РЭМ; изображение во вторичных электронах

На свободной поверхности ленточных образцов методом РЭМ можно наблюдать дендритные ячейки кристаллизации размером 0,5–1 мкм (рис. 1.51). Исчезновение ячеек наблюдается после отжига при температуре выше 800 °С.

Пластичность сплава оказалась достаточно высокой. Ленты с успехом выдерживали навивку на стержень диаметром 5 мм. Тем не менее, склонность к хрупкому разрушению быстрозакаленных сплавов возрастает по мере увеличения степени порядка, что характерно и для

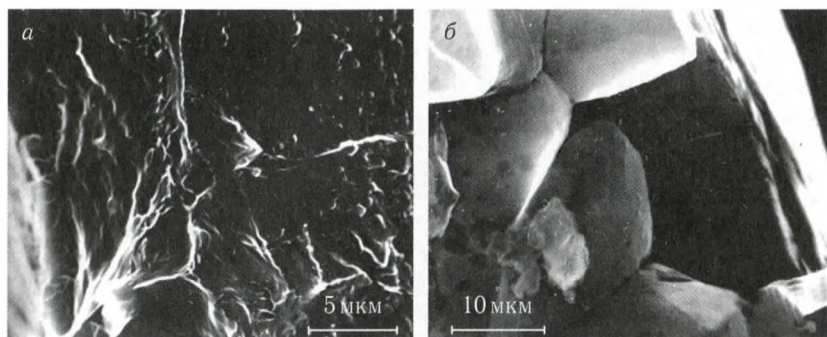


Рис. 1.52. Поверхность разрушения быстрозакаленных сплавов FeCo со степенью атомного порядка 0,4–0,5 (а) и 0,75–0,85 (б), РЭМ; изображение во вторичных электронах

массивного состояния, полученного традиционным способом. При исследовании поверхности излома образцов, разрушенных методом одноосного растяжения при комнатной температуре, обнаружено изменение характера разрушения от транскристаллитного со следами ямочного рельефа при $\eta = 0,4\text{--}0,5$ (рис. 1.52, а) до интеркристаллитного при $\eta = 0,75\text{--}0,85$ (рис. 1.52, б).

Как видим, закалка из расплава ведет к заметному повышению пластичности сплава FeCo. При этом склонность к хрупкому зернограничному разрушению возрастает по мере роста степени порядка в образцах, прошедших ЗЖС. Этот факт был установлен нами ранее [100] для сплава FeCo, полученного по «обычной» технологии выплавки и термической обработки. Эксперименты, проведенные с использованием закалки из расплава еще раз доказывают правильность сделанного в работе [100] вывода о том, что это обстоятельство не связано со склонностью к образованию зернограничных сегрегаций (примеси вытесняются на границы дендритных ячеек), а обусловлено снижением эффективной энергии зернограничных АФГ.

Помимо измерения температурной зависимости $\mu_{\text{макс}}$ и H_c (см. рис. 1.44) в работе [101] определены значения индукции насыщения и магнитострикции при комнатной температуре, оказавшиеся равными 2,36 Тл и $70 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

Можно утверждать, что методом закалки из расплава можно получить достаточно пластичный безванадиевый пермендюр (FeCo), что практически не реализуется при «обычных» способах выплавки, передела и термической обработки. Это, помимо всего прочего, должно привести к повышению важного эксплуатационного параметра — индукции магнитного насыщения, поскольку ванадий, как известно [98], снижает эту величину. Достигнутое в работе значение индукции насыщения 2,36 Тл, безусловно, нельзя считать предельным, поскольку проведенная предварительная термическая обработка, по-видимому, не

является оптимальной с точки зрения полного устранения остаточной γ -фазы.

1.7. Сплавы Ni-Fe-Nb

Легирование сплавов системы Ni-Fe такими элементами, как Nb, Mo, и получение их методом спиннингования расплава в виде микрокристаллической ленты существенно улучшает их механические свойства и позволяет достигнуть более высокого уровня эффективной магнитной проницаемости в районе частот 0,5–1,0 МГц [102, 103]. При этом оптимальное сочетание физико-механических свойств этих сплавов во многом определяется процессами изменения фазового состава и эволюции зеренной структуры, наблюдаемыми при термических воздействиях.

В работе [104] приведен изотермический разрез тройной метастабильной диаграммы состояний Ni-Fe-Nb. Вблизи составов, соответствующих стехиометрии $\text{Ni}_3(\text{Fe}, \text{Nb})$, наряду с неупорядоченной γ -фазой присутствует β -фаза состава Ni_3Nb , упорядоченная по типу DO_{22} [105, 106]. Согласно результатам работ [107–109], при термообработке в области концентраций, близких к рассмотренным выше, обнаруживаются упорядоченные метастабильные фазы: γ' — со сверхструктурой типа Ll_2 и γ'' со сверхструктурой типа DO_{22} [105].

Исследования быстрозакаленных сплавов показали, что высокая скорость охлаждения может вызвать появление новых метастабильных фаз. Электронномикроскопические исследования тонкой структуры микрокристаллического сплава $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_4$ показали, что в исходном состоянии наблюдались в основном равноосные зерна [110] (рис. 1.53). В теле зерен и по их границам обнаруживаются дефекты закалочного происхождения в виде мелких дислокационных петель размером 10–15 нм и микропор. Однако высокой плотности закалочных дефектов, как это характерно для некоторых микрокристаллических



Рис. 1.53. Структура быстрозакаленного сплава $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_4$ в закаленном состоянии. Светлое поле

сплавов в исходном состоянии, например на основе Fe и Ni [6, 102], не достигается.

Кроме того, исследования структуры обнаруживают в этом сплаве ячеистую дислокационную структуру, особенно в областях, близких к свободной поверхности ленты. С контактной стороны ленты имеются участки с мелкими равноосными зернами размером 0,5–1,5 мкм [111].

Дендритно-ячеистая структура характерна для сплава с более высоким содержанием Nb: $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$. Средний размер ячеек — около 100 нм. Ячейки могут соответствовать сетке большеугловых границ, либо образовывать самостоятельную сетку. На границах дендритных ячеек наблюдается повышенная плотность дислокаций (рис. 1.54) и наночастицы новой фазы. Однако электронномикроскопический анализ не дает возможность обнаружить рефлексы от каких-либо фаз, кроме матричных.

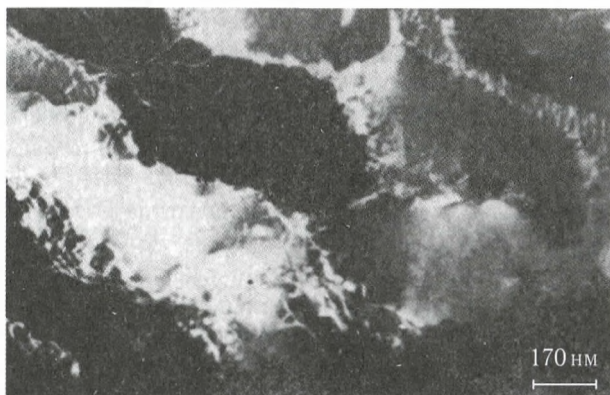


Рис. 1.54. Дислокации на границах дендритных ячеек сплава $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$ в исходном состоянии. Темное поле, матричный рефлекс $g = 220$

В сплаве с максимальным содержанием Nb ($\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_8$) наблюдаются выделения фазы по границам ячеек и слабые рефлексы на дифракционных картинах, которые позволяют сделать вывод о наличии в структуре фазы $\beta\text{-Ni}_3\text{Nb}$.

Изменение структуры и фазового состава микрокристаллических сплавов системы Ni–Fe–Nb при термообработке зависит от количества Nb. Так, в сплаве $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_4$ при отжиге в районе температур 400–500 °C начинаются процессы фрагментации зерен, которые идут особенно интенсивно после 700–800 °C. Границей фрагментов служат дислокации типа $a/2$ [110]. Отдельные фрагменты зерен имеют разориентировку $\sim 5^\circ$ (рис. 1.55, а, б). Наблюдаются эквидистантные плоские скопления зернограницных дислокаций.

В сплаве $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$ при отжиге интенсивно идет процесс выделения фаз. При температурах 600–800 °C на месте дислокационных

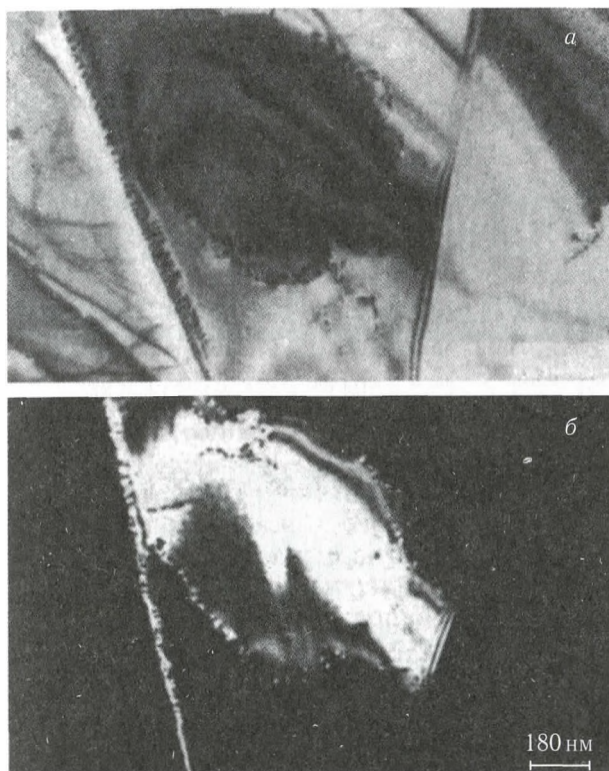


Рис. 1.55. Фрагментация в зернах сплава $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_4$, $t = 800^\circ\text{C}$: *a* — светлое поле; *б* — темное поле, матричный рефлекс $g = 200$

скоплений в границах ячеек выделяется метастабильная фаза γ'' , упорядоченная по типу DO_{22} (рис. 1.56, *a*). Ее морфология — тонкие диски (рис. 1.56, *б*), ориентированные относительно матрицы следующим образом: $(100)_{\gamma''} \parallel (100)_{\gamma} [010]_{\gamma''} \parallel [010]_{\gamma}$. В этом же интервале температур отжига в γ -матрице наблюдаются тетраэдрические дефекты упаковки (рис. 1.57) и двойники отжига. После термообработки 900°C дислокационные скопления в сплаве не наблюдаются. Фаза γ'' располагается в теле зерна колониями в виде островков. Кроме этой фазы интенсивно выделяется также и равновесная β -модификация Ni_3Nb с орторомбической решеткой. Параметры решетки этой фазы вычислены по данным рентгеноструктурного анализа и составили $a = 0,5128$ нм, $b = 0,4248$ нм, $c = 0,4530$ нм, что, в общем, совпадает со значениями, полученными для сплавов на основе Ni, где также выделяется эта фаза. β -фаза расположена в основном по границам зерен с определенной ориентировкой по отношению к матрице: $(111)_{\gamma} \parallel (010)_{\beta} [110]_{\gamma} \parallel [100]_{\beta}$. Ее морфология может быть различной в зависимости от температуры

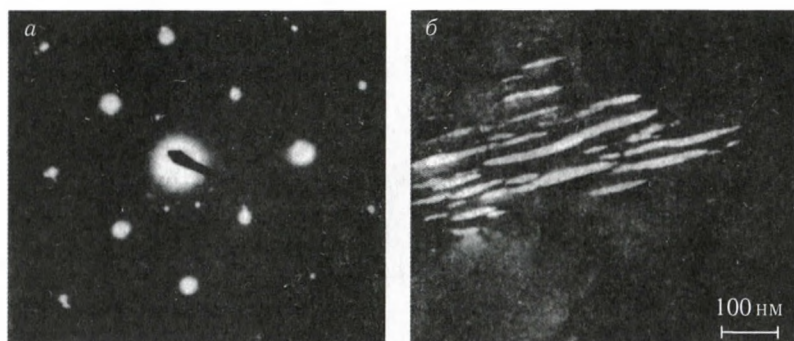


Рис. 1.56. Выделения γ'' -фазы в сплаве $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$, $t = 800^\circ\text{C}$: *a* — электронограмма; ось зоны $[100]$; *б* — темное поле, рефлекс фазы $g = 001$

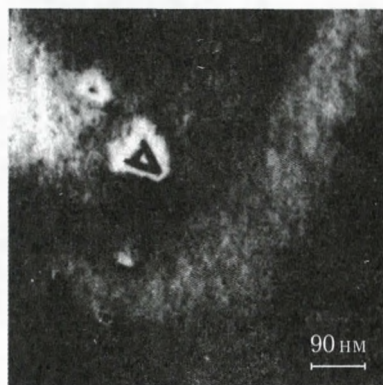


Рис. 1.57. Тетраэдрические дефекты упаковки в γ -матрице в сплаве $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$, $t = 800^\circ\text{C}$, темное поле, матричный рефлекс $g = (220)$

термообработки. Так, при 800°C она выделяется, как правило, в виде стержней или пластин, растущих от границ зерен клином. При этом основание клина находится на границе зерна. Рост выделений β -фазы может быть связан также с миграцией границ зерен при отжиге, тогда несколько выделений одной ориентировки имеют общие участки с границей зерна, которая принимает своеобразную зубчатую форму (рис. 1.58). Вокруг выделений β -фазы находятся участки матрицы, свободные от частиц γ'' . С ростом температуры отжига форма выделений β -фазы становится более грубой. Выделения могут представлять собой крупные частицы неправильной формы. γ'' -фаза может иметь форму пластин, внутри которых обнаруживается контраст от дефектов упаковки в виде поперечных полос, наблюдаемый в рефлексах фазы $\beta\text{-Ni}_3\text{Nb}$. Процессы выделения фаз γ'' и β в сплаве с 8 ат.% Nb проходят аналогично, но более интенсивно.

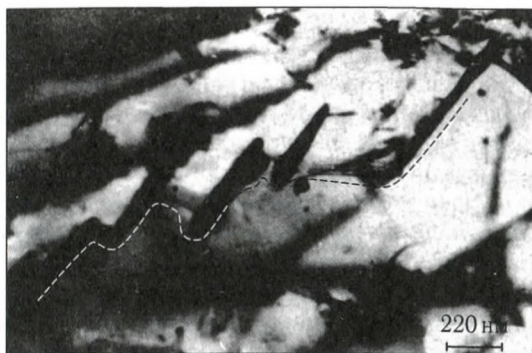


Рис. 1.58. Зернограничные выделения β -Ni₃Nb в сплаве Ni₇₉Fe₁₅Nb₆ после отжига при $t = 800^\circ\text{C}$. Светлое поле

После высокотемпературного отжига 1100°C присутствие фаз γ'' и β методами рентгеноструктурного анализа и электронномикроскопии не обнаруживается ни в одном из сплавов.

Кроме вышеописанных фаз, появляющихся при термообработке, на темнопольных изображениях для сплавов Ni₇₉Fe₁₅Nb₆ и Ni₇₇Fe₁₅Nb₈, начиная с $t = 600^\circ\text{C}$ отмечаются наночастицы, равномерно распределенные по телу зерна, которые видны в некоторых сверхструктурных рефлексах фазы γ'' . Очевидно, параметры решетки этих фаз мало отличаются по величине. Более подробный анализ полученных дифракций и дополнительные исследования позволили получить изображения обратной решетки, характерные для фазы, упорядоченной по типу L1₂, (рис. 1.59, а). После высокотемпературного отжига 1100°C средний размер частиц этой фазы значительно увеличился и составил 5–7 нм (рис. 1.59, б), а при 1200°C самые крупные частицы достигали 100 нм. В сплаве с 8 ат. % Nb сверхструктурные рефлексы от γ' -фазы на электронограммах более интенсивны, средний размер частиц при

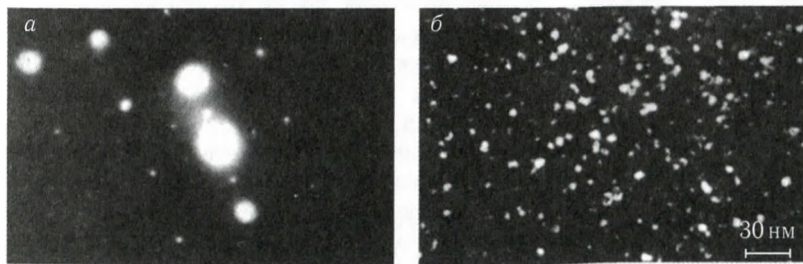


Рис. 1.59. Выделение γ' -фазы в микрокристаллических сплавах системы Ni-Fe-Nb: а — электронограмма сплава Ni₇₇Fe₁₅Nb₈ после отжига при $t = 900^\circ\text{C}$. Ось зоны [100]; б — сплав Ni₇₉Fe₁₅Nb₆, $t = 1100^\circ\text{C}$, темное поле, рефлекс фазы $g = 010$

$t = 1100^\circ\text{C}$ приблизительно такой же, как в сплаве с 6 ат. % Nb и составляет 5–10 нм. В силу неоднородности по структуре еще в исходном состоянии в некоторых участках лент рост частиц проходил более интенсивно, поскольку наблюдалась тенденция к упорядоченному расположению частиц по плоскостям куба.

Согласно равновесной диаграмме состояний Ni–Nb [112], растворимость Nb в Ni при температуре меньше 1000°C составляет около 4 ат. %. При превышении предела растворимости Nb в Ni появляется стабильная фаза $\beta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ с орторомбической решеткой. Для структуры тройных сплавов системы Ni–Nb–Fe, полученных традиционными методами, вблизи стехиометрического состава $\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Fe})$ также характерно присутствие этой фазы. Однако подробные исследования диаграммы состояний сплавов этой системы в области составов, богатых Ni, отсутствуют. По полученным результатам в исходном состоянии сплав $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_4$ представляет собой однофазный γ -твердый раствор на основе Ni [102]. В сплаве $\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_8$ после закалки из расплава присутствует фаза $\beta\text{-Ni}_3\text{Nb}$. Мелкие выделения на дислокационных скоплениях в сплаве $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$ являются, очевидно, фазой $\beta\text{-Ni}_3\text{Nb}$. Таким образом, в результате быстрой закалки методом спиннингования в микроструктурных сплавах пересыщение Nb γ -твердого раствора незначительно при толщине ленты 50–70 мкм. При термообработке изменение фазового состава быстрозакаленных сплавов имеет ряд особенностей. Выделение γ'' - и γ' -фаз при термообработке в этих сплавах предшествует появлению $\beta\text{-Ni}_3\text{Nb}$. В случае исследованных сплавов с 6 и 8 % Nb при отжиге наблюдаемые мелкие выделения фазы, упорядоченной по типу Ll_2 и равномерно распределенной в матрице, являются результатом процессов упорядочения в γ -твердом растворе на основе Ni. Эти процессы интенсивно развиваются в сплавах при термообработке $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ после подавления быстрой закалкой дальнего порядка в исходном состоянии.

Известно, что электронномикроскопически наблюдать сверхструктуру Ni_3Fe (тип Ll_2) в сплавах на основе Ni–Fe трудно из-за близости атомных факторов рассеяния этих элементов. Наблюдаемое усиление сверхструктурных отражений, очевидно, можно объяснить тем, что Nb занимает места в подрешетке Fe, что дает возможность наблюдать развитие упорядочения в γ -матрице.

В отличие от γ' -фазы выделение γ'' происходит преимущественно по гетерогенному механизму. Зародыши γ'' -фазы обнаруживаются после термообработки, в первую очередь, на дислокациях типа $a/2(110)$. В связи с этим расположение частиц γ' -фазы определяется распределением дислокационных скоплений в пределах зерна. Дендритный механизм кристаллизации приводит к образованию повышенной плотности дислокаций в межзосном пространстве дендритных ячеек и образованию фрагментированных зерен. Выделение γ'' -фазы начинается, в первую очередь, в областях, непосредственно примыкающих к границам ячеек.

Установлено, что морфология γ'' -фазы и ее ориентационные соотношения γ'' - γ остаются такими же, как и в стабильных сплавах.

При более высоких температурах отжига в сплавах с 6 и 8 ат. % Nb идет интенсивный процесс образования стабильной β -Ni₃Nb-фазы. В работе [106] отмечалось, что механизмы зарождения β -фазы в стабильных сплавах могут быть двух типов: гетерогенный и гомогенный. Нами подтверждено, что в случае исследованных сплавов преобладает первый механизм зарождения, т.е. β -фаза в основном образуется на границах зерен и двойников, либо на дефектах упаковки, образующихся в частицах метастабильной γ'' -фазы при прохождении через них частичных дислокаций типа $C\delta$. В работе [102] нами было обнаружено, что для микрокристаллических сплавов системы Ni-Nb-Fe характерен эффект значительного измельчения кристаллитов при термообработке, который в других быстрозакаленных сплавах выражен гораздо слабее или вообще не обнаруживается. Полученные результаты позволяют предполагать, что наблюдаемое измельчение связано с усилением разориентировки субзерен при образовании на их границах частиц β -фазы.

Верхним пределом существования фаз γ'' и β по температуре можно считать $t = 1000^\circ\text{C}$. Данные рентгеноструктурного и электронномикроскопического анализов показали, что в сплавах с 6 и 8 ат. % Nb при 1100°C фазы γ'' и β отсутствуют. Увеличение периода решетки матрицы от 0,357 до 0,360 нм в интервале температур отжига 900 – 1100°C сплава Ni₇₇Fe₁₅Nb₈ свидетельствует о том, что при растворении γ'' - и β -фаз атомы переходят в упорядоченную γ -матрицу. О растворении фаз косвенно свидетельствуют и данные по магнитным свойствам. Так, например, наблюдается резкое снижение величины коэрцитивной силы H_c сплава Ni₇₉Fe₁₅Nb₆ от 220 до 55 А/м и пик эффективной магнитной проницаемости $\mu_{\text{эф}}$ на частоте 1 МГц после отжига 1000°C . Значительное увеличение микротвердости HV в районе температур 600 и 800°C для этого сплава, полученное в [104], может объясняться процессами упорядочения в γ -матрице и интенсивным выделением упрочняющих γ'' - и β -фаз.

Характерной особенностью фазовых превращений в исследованных сплавах является ускорение этих процессов по сравнению со сплавами, полученными обычными методами, в которых для полного завершения процессов распада необходимы десятки часов отжига при тех же температурах [107–109].

Несмотря на различие механизмов формирования зародышей упорядоченных фаз γ'' и γ' , их образование и рост происходит ускоренно в обоих случаях. Тот факт, что в изученных сплавах, плотность закалочных дефектов, характерных для быстрозакаленных сплавов, оказалась невысокой, очевидно, объясняется процессами их релаксации и стоком к местам избыточной концентрации Nb, что является эффективным фактором, способствующим ускоренному фазообразованию и процессам упорядочения в γ -матрице. Образование тетраэдрических

дефектов упаковки в матрице при отжиге также свидетельствует о релаксации закалочных дефектов. Таким образом, основным фактором, ускоряющим процесс фазовых превращений в случае $\gamma-\gamma'$, является избыточная плотность вакансий, а в случае $\gamma-\gamma''$ действуют еще несколько факторов:

- концентрационная неоднородность, т.е. повышенное содержание Nb и Fe в межосных пространствах дендритных ячеек;

- напряжения при закалке из расплава, которые приводят к развитию процессов фрагментации зерен.

Что касается механизма ускорения образования β -фазы, то он может быть представлен следующим образом. Поскольку в исходном состоянии β -фаза присутствует на границах ячеек, т.е. в местах интенсивного стока закалочных дефектов, то при термообработке в результате развития процессов фрагментации зерен и первичной рекристаллизации β -фаза оказывается в местах образования высокоугловых границ. Ускорение диффузионных процессов в условиях избыточной концентрации вакансий и приводит к ускоренному росту фазы.

В то же время сообщалось, что одной из возможных моделей образования β -фазы является автокатализ [106]. При росте пластины, в матрице, из-за напряжений возникают дислокации, которые диссоциируют на частичные ($C\delta = A\delta + B\delta$). При прохождении частичной дислокации типа $C\delta$ через выделение β -фазы образуется дефект упаковки, при этом порядок упаковки «ABCABC», характерный для решетки DO_{22} , будет нарушен и станет «ABAB», что соответствует зародышу β -фазы.

Исходя из вышеизложенного, последовательность процессов фазовых превращений для сплавов $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_6$ и $\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{15}\text{Nb}_8$ можно представить в виде следующей схемы:

I стадия (отжиг 600–700 °С). Образование на дислокациях дисперсных частиц фазы γ'' , процессы упорядочения в γ -матрице, развитие фрагментации зерен.

II стадия (отжиг 800–900 °С). Укрупнение частиц γ'' -фазы, интенсивное выделение β -фазы на границах ячеек, измельчение зеренной структуры, образование зародышей рекристаллизации, развитие упорядочения в матрице.

III стадия (отжиг 1000–1100 °С). Растворение фаз γ'' и β , интенсивное развитие процесса упорядочения в γ -матрице, укрупнение и ориентировка γ' -частиц по плоскостям куба, увеличение подвижности высокоугловых границ.

1.8. Сплавы Fe–Cr–Al

Сплавы на основе системы Fe–Cr–Al находят широкое применение в качестве материалов для электронагревателей, прецизионных резисторов и тензорезисторов. В настоящее время трехкомпонентная система Fe–Cr–Al часто используется как основа для создания новых

сплавов с определенным уровнем свойств. Например, изменяя концентрацию хрома и алюминия, а также вводя новые легирующие добавки, такие как галлий, германий, молибден, ванадий, можно получить материалы, обладающие не только высоким удельным электросопротивлением и тензочувствительностью, но и заданным значением температурного коэффициента электросопротивления. Существенным недостатком всех сплавов системы Fe-Cr-Al (в том числе и многокомпонентных) является их склонность к охрупчиванию, получившая в литературе название «хрупкость 475». В то же время известно, что закалка из жидкого состояния значительно улучшает пластичность таких труднодеформируемых сплавов, как Fe-Si, Fe-Si-Al и Fe-Co [6, 99]. Положительное влияние закалки из расплава на механические свойства в этих случаях связано, главным образом, с измельчением зерен и созданием фрагментированной структуры, а также влиянием на процессы атомного упорядочения.

При электронномикроскопическом исследовании тонкой структуры закаленных сплавов Fe-Cr-Al [8] на микроэлектронogramмах наряду с отражениями, характерными для ОЦК твердого раствора, были выявлены три дополнительных дифракционных эффекта (рис. 1.60): рассеяние, связанное с образованием атомного порядка по типу DO₃ (только в сплаве X14Ю10); тяжи диффузного рассеяния (ТДР) в направлении $\langle 111 \rangle$, проходящие через нулевой рефлекс и оканчивающиеся в узлах сверхструктуры с четными индексами типа 222 (только в сплаве X14Ю10); максимумы диффузного рассеяния (МДР), не связанные с основными и сверхструктурными отражениями ОЦК-решетки, расположенные в узлах обратного пространства с ориентировочными коор-

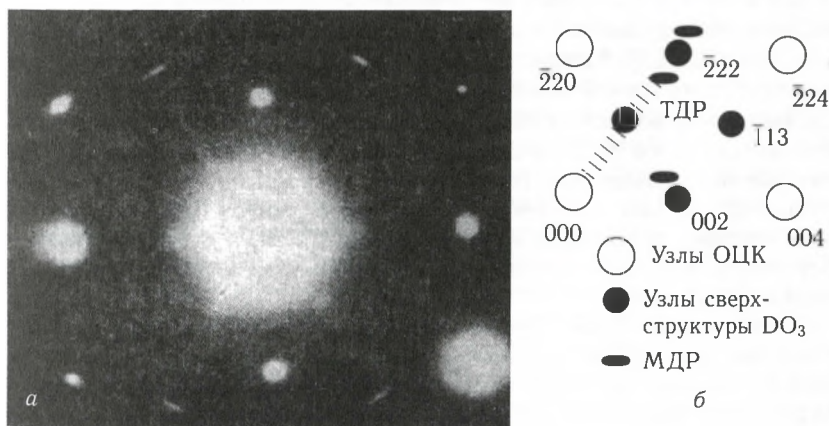


Рис. 1.60. Микроэлектронogramма сплава X14Ю10 (а) и схема расположения на ней эффектов диффузного рассеяния (б). Ось зоны $\langle 110 \rangle$

динатами $2/3$ (222) и $4/3$ (222) и несколько смещенные из указанных положений в направлении $\langle 111 \rangle$ к узлу с индексами 222 [8].

На темнопольных изображениях, полученных при действии МДР и сверхструктурного рефлекса 200, видны мелкие области размером

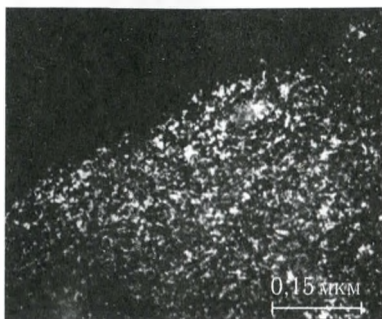


Рис. 1.61. Темнопольное изображение в МДР. Сплав Х14Ю10

2–4 нм (рис. 1.61). Пятнистый контраст, наблюдаемый при действии ТДР, качественно похож на тот, который показан на рис. 1.61. Размер светящихся областей в этом случае практически такой же. Изменение содержания Сг в сплавах не оказывает влияния на интенсивность МДР и размер видимых в них областей. Термообработка также не приводит к заметному изменению общей картины диффузного рассеяния. Можно лишь отметить повышение интенсивности сверхструктурных отражений типа 111 и 222

при увеличении времени отжига (470°C , 10 ч), что говорит о развитии в сплаве Х14Ю10 процессов атомного упорядочения по типу DO_3 . Таким образом, структурное состояние, ответственное за появление ТДР и МДР на электронограммах закаленных материалов, обладает высокой стабильностью в широком интервале температур отжига.

Обнаруженные на микроэлектронограммах закаленных образцов дополнительные ТДР в работе [8] наблюдались впервые, поскольку в ранее опубликованной работе, посвященной изучению структуры сплавов Fe–Cr–Al, о них не сообщается [83]. Схема расположения МДР в исследованных сплавах совпадала с той, которая приведена в работах [82, 83]. Авторы указанных работ, изучая картину рассеяния рентгеновских лучей монокристаллами сплавов Fe–Al и Fe–Cr–Al, показали, что появление МДР обусловлено статическими смещениями атомов от узлов ОЦК-решетки и связано с образованием в твердом растворе локальных атомных конфигураций по типу анти- ω -фазы (ближний порядок смещений). В нашем случае МДР наблюдали во всех сплавах независимо от содержания хрома, а также от наличия или отсутствия сверхструктурных отражений, обусловленных атомным порядком замещения.

Образование ТДР обусловлено одновременным существованием в сплаве двух типов порядка — смещения и замещения. Отсутствие любого из них приводит к отсутствию на электронограммах тяжелой диффузного рассеяния. Очевидно также, нет веских причин предполагать, что ТДР являются суперпозицией максимумов двух эффектов рассеяния, обусловленных порядком смещений и замещения, поскольку

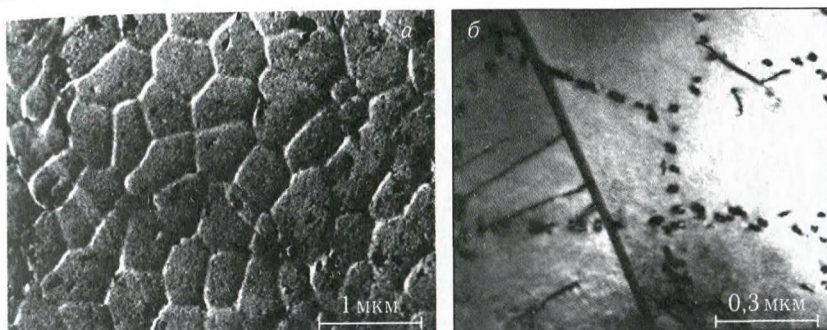


Рис. 1.62. Субструктура кристаллизации; изображение получено методом РЭМ (а) и ПЭМ в светлом поле (б)

развитие атомного упорядочения при отжиге не вызывает заметных изменений ТДР.

Комплексное использование методов ПЭМ и РЭМ позволило выявить ряд структурных особенностей, обусловленных процессом кристаллизации расплава. На свободной поверхности ленточных образцов методом РЭМ наблюдаются ячейки кристаллизации, имеющие форму, близкую к правильному многоугольнику (рис. 1.62, а). Исследование структуры методом ПЭМ показало четкую корреляцию в расположении дефектов кристаллической решетки закалочного происхождения — субмикропор и дислокационных петель — с границами ячеек кристаллизации (рис. 1.62, б). Такая корреляция имеет место до температур отжига 700 °С.

Подобную картину ранее наблюдали на микрокристаллических сплавах системы Fe–Si–Al [68], однако в сплавах Fe–Cr–Al была выявлена [8] еще одна интересная структурная особенность, заключающаяся в следующем. Детальное рассмотрение характера дифракционного контраста на дефектах позволило установить, что в структуре сплавов наряду с призматическими дислокационными петлями вакансионного происхождения, дающими «чистый» дислокационный контраст, присутствуют петли, внутри которых имеются пластинчатые выделения. Отличительным признаком таких петель является то, что на их изображениях в матричном рефлексе появляется полосчатый контраст типа «полос смещения» [30, 113] (рис. 1.63, а). В ряде случаев от выделений удалось получить первичный контраст на темнопольных изображениях в рефлексе фазы. Общее количество выделений в сплавах, содержащих 14 % Cr, невелико (2–3 %), что затрудняет их идентификацию. Поэтому кристаллическая структура фазы определена методом рентгеноструктурного анализа на сплаве X23Ю5, в котором присутствует значительное количество пластинчатых выделений, расположенных строго по границам ячеек кристаллизации (рис. 1.63, б, в). Обнаруженная фаза имеет ОЦТ-решетку с параметрами $a = 0,3096$ нм и $c = 1,0288$ нм

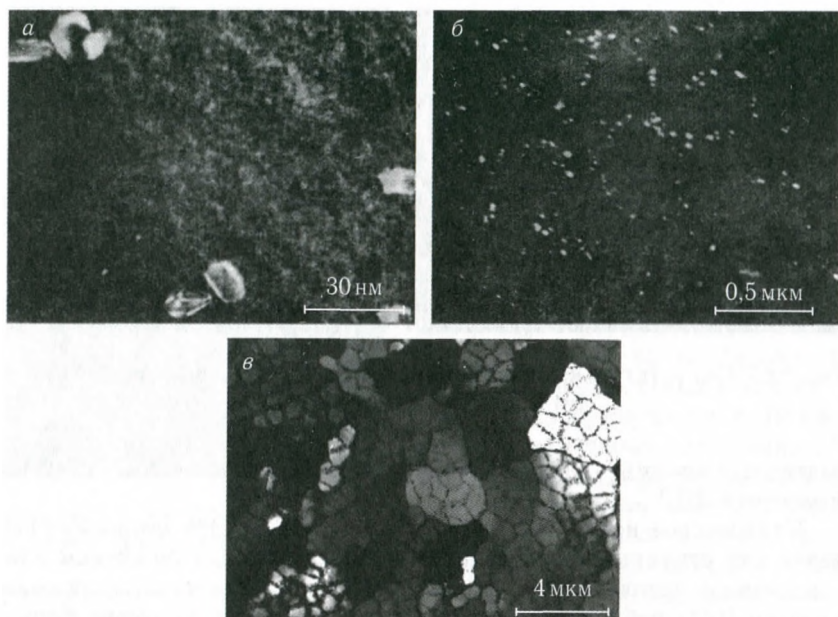


Рис. 1.63. Темнопольные (а, б) и светопольное (в) изображения выделений фазы Cr_2Al в сплавах Х14Ю10 (а) и Х23Ю5 (б, в): а — в матричном рефлексе 220; б — в рефлексе фазы

и предположительный состав Cr_2Al . В сплавах, полученных по обычной технологии, эта фаза была обнаружена по границам зерен после длительных отжигов. В [114] сообщается об имеющихся выделениях Cr_2Al в микрокристаллических сплавах системы Fe–Cr–Al, содержащих большое количество Cr и Al по сравнению с исследованными нами сплавами — соответственно 35 и 23 ат. %.

Размер зерна в плоскости ленты после закалки составляет 2–4 мкм и не изменяется при отжиге ниже 600 °С. При более высоких температурах в сплаве Х23Ю5 происходит anomальное снижение размера зерна (рис. 1.64, а). Это связано с образованием сетки малоугловых границ, совпадающих с границами ячеек кристаллизации (рис. 1.64, б). Разориентировка между соседними зернами составляет 1,5–2°. Заметный рост зерен имеет место при температурах отжига 700–800 °С. Интересно отметить, что в закаленных сплавах границы зерен редко совпадают с границами ячеек: фактически существуют две разномасштабные сетки дефектов. Это может быть связано со значительным стимулом к миграции и высокой подвижностью границ зерен в процессе охлаждения от температуры закалки.

Можно утверждать, что скоростная закалка из расплава не подавляет образование ближнего порядка смещений. При этом, в отличие

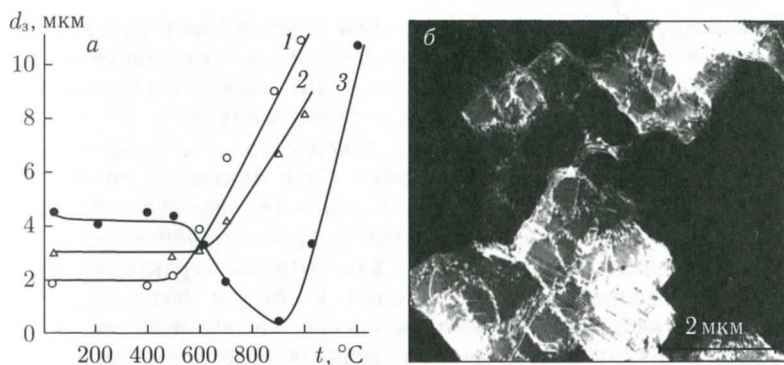


Рис. 1.64. Зависимость размера зерна d_3 от температуры отжига (а) и темнопольное изображение в матричном рефлексе дислокационной структуры сплава Х23Ю5 после отжига 900 °С, 1 ч (б): 1 — Х14Ю5, 2 — Х14Ю10, 3 — Х23Ю5

от порядка замещения, отжиг не привел к заметным изменениям как интенсивности МДР, так и характера электронномикроскопического контраста, наблюдаемого при действии МДР. Такой атермический характер образования ближнего порядка смещений предполагает реализацию различных механизмов, управляющих кинетикой процессов развития порядка замещения и порядка смещений [83]. Атомное упорядочение протекает по диффузионному механизму с ростом степени порядка при отжиге. Ближний порядок смещений образуется бездиффузионным путем, поэтому на него не влияет скорость охлаждения и последующая термообработка. Однако в данной работе ближний порядок смещений в сплаве Х14Ю10 был получен и изотермическим путем. Как было отмечено, сильная пластическая деформация подавляет оба типа упорядочения. Кинетика восстановления порядка замещения и смещения зависит от температуры отжига и, очевидно, управляется одним механизмом — диффузионным. Об этом говорит тот факт, что появление и динамика нарастания интенсивности эффектов рассеяния на электронограммах происходит синхронно. Полное восстановление (до исходного закаленного состояния) картины рассеяния электронов и характера дифракционного электронномикроскопического контраста в сверхструктурном рефлексе происходит после отжига 700 °С, 1 ч, что соответствует температуре рекристаллизации сплава или немного выше нее. Очевидно, ближний порядок смещений нельзя также считать ответственным за рост электросопротивления при отжиге в интервале температур 200–350 °С (см. рис. 1.67). Обычно такую температурную нестабильность электрических свойств связывают с образованием К-состояния. Но, как показали эксперименты, отжиг закаленных образцов не оказывает влияния на ближний порядок смещений; с другой стороны, восстановление порядка после деформации происходит при более высоких температурах (500–700 °С).

Поскольку для хрома и алюминия коэффициент распределения в железе $K > 1$ [115], наблюдается сегрегация этих элементов вдоль границ ячеек. В результате локального увеличения концентрации Cr и Al термодинамическая вероятность образования фазы Cr_2Al по границам ячеек выше, чем в объеме. Причем количество фазы увеличивается при увеличении содержания Cr в сплаве. В то же время кинетика процесса выделения Cr_2Al , очевидно, определяется наличием центров зарождения, как в случае микрорекристаллических сплавов Fe–Cr–Al–дислокационных петель, для которых характерно преимущественное распределение по границам ячеек (см. рис. 1.63, б). Этим объясняется наблюдаемое нами выделение частиц фазы на дислокационных петлях в процессе охлаждения твердого раствора. Следует подчеркнуть, что обнаруженная фаза не является метастабильной, она появляется и в «массивных» материалах того же состава после длительных отжигов, причем местами зарождения и роста являются границы зерен.

Таким образом, выявлена интересная структурная особенность микрорекристаллических сплавов Fe–Cr–Al: несмотря на высокую скорость охлаждения закалка из жидкого состояния не подавляет, а наоборот, ускоряет протекание процессов распада твердого раствора. Можно утверждать, что в данном случае это в первую очередь обусловлено реализацией ячеистого механизма кристаллизации, а также высокой плотностью дефектов кристаллической решетки вакансионного происхождения. Кроме того, в рамках ячеистого механизма кристаллизации становится понятным аномальное снижение размера зерна при отжиге сплава X23Ю5 (рис. 1.64, а). Это вызвано образованием сетки малугловых границ, совпадающих с границами ячеек.

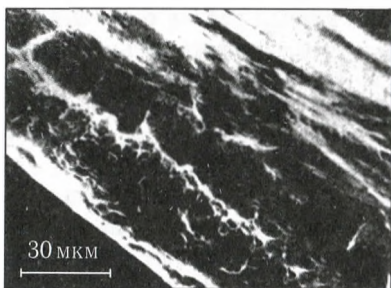


Рис. 1.65. Фрактограмма образца, разрушенного методом одноосного сжатия. Сплав X14Ю10

Все сплавы в закаленном состоянии обладают высокой пластичностью на изгиб. Фрактографическое исследование образцов, разрушенных методом одноосного растяжения, выявило вязкий ямочный характер излома. Разрушению предшествует значительная деформация, вызывающая локальное сужение образца в месте разрыва (рис. 1.65).

Присущей этим сплавам «хрупкости 475» не обнаружено после всех исследованных режимов термообработки. Даже после отжига по режиму 470 °С, 10 ч (охлаждение с печью) сплавы демонстрируют

Природа явления, очевидно, связана с различием коэффициентов термического расширения матрицы и объемов, прилегающих к ячейкам, и возникновением в связи с этим дислокационной структуры, обусловленной термическими напряжениями.

Все сплавы в закаленном состоянии обладают высокой пластичностью на изгиб. Фрактографическое исследование образцов, разру-

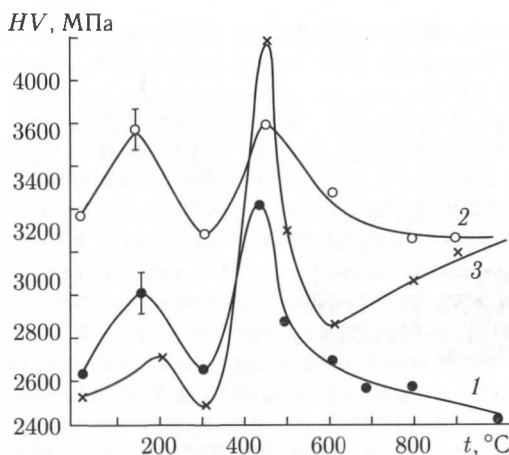


Рис. 1.66. Зависимость микротвердости HV от температуры отжига для сплавов X14Ю5 (1), X14Ю10 (2), X23Ю5 (3)

высокую пластичность на изгиб и вязкий характер разрушения. Прочностные свойства сплавов оценивали по величине микротвердости HV . Для всех составов характерны два максимума на зависимости HV от температуры отжига (рис. 1.66).

Высокотемпературный пик (400–500 °C) связан с расслоением твердого раствора по хрому, что наблюдается и для сплавов, полученных по традиционной технологии, а низкотемпературный (150–250 °C) — с поведением закалочных дефектов. Характерно, что оба пика упрочнения приходятся на те интервалы температур отжига, где падает удельное электросопротивление (рис. 1.67). Интересно отметить рост микротвердости сплава X23Ю5 после отжига выше 600 °C, что, вероятнее всего, обусловлено измельчением зерен.

Высокие пластические свойства позволили осуществить холодную прокатку микрокристаллического сплава X14Ю10 до толщины 5 мкм с общим обжатием 85 % без промежуточных отжигов. Исследование

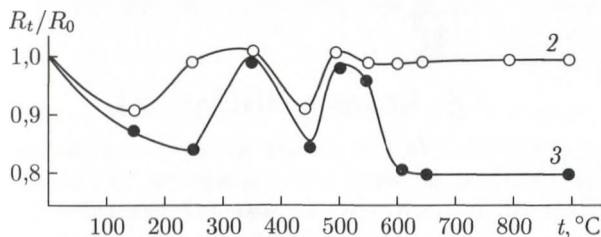


Рис. 1.67. Зависимость электросопротивления R_t/R_0 от температуры отжига для сплавов X14Ю10 (2), X23Ю5 (3); R_t — электросопротивление после отжига при температуре t , R_0 — электросопротивление закаленного сплава

деформированного материала методом ПЭМ выявило развитую дислокационную структуру ($d_{яч} \approx 0,3$ мкм) с большой плотностью дислокаций в границах ячеек.

Обращает на себя особое внимание тот факт, что на электронограммах деформированных образцов отсутствовали все рассмотренные выше эффекты диффузионного рассеяния. Очевидно, деформация разрушает как атомный порядок, так и то структурное состояние, которое приводит к формированию на электронограммах максимумов и тяжелой диффузного рассеяния. Отжиг при 500–700 °С восстанавливает картину рассеяния электронов, причем повышение температуры приводит к одновременному росту интенсивности как сверхструктурных отражений, так и диффузного рассеяния. После отжига 700 °С, 1 ч (что выше температуры рекристаллизации) картина диффузного рассеяния становится практически такой же, как в закаленных материалах. Темнопольные изображения в сверхструктурном рефлексе, МДР и ТДР в этом случае аналогичны представленным на рис. 1.61.

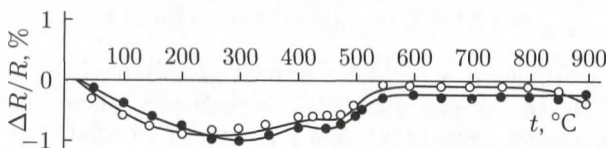


Рис. 1.68. Температурная зависимость электросопротивления $\Delta R/R$ для сплава X14Ю5, легированного Ga, V, Mo, полученного по традиционной технологии (●), и закаленного из жидкости (○)

Методом высокотемпературной резистометрии измерена температурная зависимость электросопротивления ($\Delta R/R$) микрокристаллического сплава X14Ю5, легированного небольшим количеством галлия, ванадия и молибдена. Этот сплав, полученный традиционным способом, имеет температурный коэффициент электросопротивления (ТКЭС), близкий к нулевому значению в широком интервале температур. Испытания показали, что $\Delta R/R$ материала после закалки из расплава практически не отличается от $\Delta R/R$ для традиционного сплава, при этом микрокристаллический материал обладает высокой пластичностью (рис. 1.68).

1.9. Сплавы $Ni_3(Mn, V)$

В работе [116] было показано, что механизм формирования дальнего атомного порядка по типу $L1_2$ в микрокристаллических сплавах системы Ni_3Mn-Ni_3Al , полученных закалкой из расплава, определяется близостью состава γ' -фазы двухфазной ($\gamma + \gamma'$)-области к интерметаллиду Ni_3Al , который образуется при кристаллизации расплава. В этом случае значения T_k γ' -фазы оказываются вблизи температур кристаллизации, что обеспечивает установление высокой степени даль-

него порядка S в сплавах, закаленных из расплава. В γ' -фазе системы $\text{Ni}_3\text{Mn}-\text{Ni}_3\text{V}$ значения T_k значительно ниже температур кристаллизации [117], и возникает возможность проанализировать влияние скорости охлаждения из неупорядоченного состояния на степень протекания дальнего порядка по типу L_{12} в многокомпонентных металлических системах.

В работах [118, 119] возможное влияние характера закалки (из температурной области расплава или из температурной области существования высокотемпературной неупорядоченной γ -фазы) на степень протекания атомного упорядочения по типу L_{12} в трехкомпонентных упорядочивающихся сплавах $\text{Ni}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0,3$ и $0,4$. Сплавы выбирались таким образом, чтобы они находились в температурно-концентрационном интервале фазового перехода в упорядоченное состояние Al (ГЦК) $\rightarrow \text{L}_{12}$ при несколько различных значениях критических температур T_k . Температуры закалки из расплава или из твердой фазы были для обоих сплавов одинаковы. Составы изученных сплавов и значения температур закалки T_3 и температур упорядочения T_k представлены в таблице.

Половина образцов каждого из сплавов проходила закалку в воду от температуры 1373 К из области γ -фазы (образцы № 1 и № 3 в соответствии с обозначениями в таблице). Другая половина образцов подвергалась закалке от температуры 1600 К из расплава в атмосфере аргона (образцы № 2 и № 4) методом спиннингования. Для метода количественной оценки степени дальнего порядка был выбран метод нейтроноструктурного анализа, который проводился на нейтронном дифрактометре с длиной волны нейтронов $\lambda = 0,128$ нм [117]. Применение нейтроноструктурного анализа для изучения атомного порядка в указанной системе основано на благоприятных соотношениях значений амплитуд ядерного рассеяния нейтронов компонент сплавов, обеспечивающих уникальную чувствительность этого метода.

На рис. 1.69 показаны фрагменты нейтронограмм образцов № 1–4, на которых видны сверхструктурные (I^{100} и I^{110}) и основные (I^{111} и I^{200}) отражения ГЦК-решетки, упорядоченной по типу L_{12} . Сверхструктурные отражения I^{100} и I^{110} свидетельствуют о наличии дальнего атомного порядка, как в образцах № 1 и № 3, закаленных из твердой фазы, так и в образцах № 2 и № 4, закаленных от более высоких температур из расплава.

Расчет параметров дальнего порядка S был выполнен для тройной системы $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{V})$ в квазибинарном приближении по стандартной формуле [120] с использованием отношений I^{100}/I^{200} и I^{110}/I^{220} γ' -фазы. При этом предполагалось взаимное замещение атомов Mn и V в кристаллической решетке сверхструктуры L_{12} при сохранении стехиометрии $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{V})$ [121]. Средние значения S γ' -фазы, рассчитанные по парным отношениям I^{100}/I^{200} и I^{110}/I^{220} , даны в табл. 1.2. Кроме того, здесь же приведены значения средних размеров зерна,

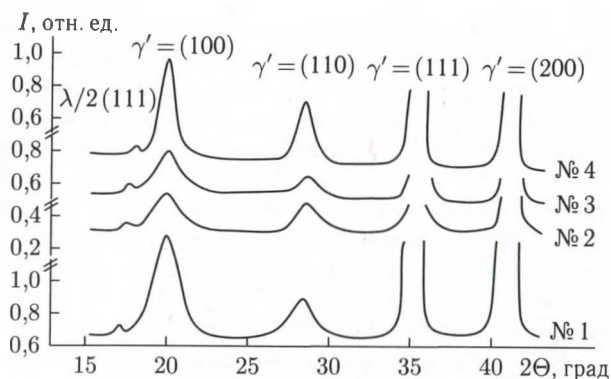


Рис. 1.69. Фрагменты нейтронограмм образцов №1–4 сплавов $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{V})$, упорядоченных по типу L1_2

Таблица 1.2. Основные параметры изученных сплавов

№ образца	Содержание элементов, ат. %			$d_{\text{ср}}$, мкм	$T_{\text{к}}$, К	$T_{\text{з}}$, К	S	ε , нм
	Ni	Mn	V					
1	75,0	17,5	7,5	151,8	1010	1373	$0,44 \pm 0,04$	4,5
2	75,0	17,5	7,5	1,1	1010	1600	$0,58 \pm 0,07$	5,8
3	75,0	15,0	10,0	145,4	1060	1373	$0,64 \pm 0,06$	6,2
4	75,0	15,0	10,0	1,3	1060	1600	$0,80 \pm 0,08$	9,4

измеренных металлографически, и антифазных доменов упорядочения ε , полученных с помощью анализа полуширины сверхструктурных отражений I^{100} и I^{011} .

Детальный анализ результатов, приведенных в табл. 1.2, позволяет сделать ряд важных заключений:

1) наблюдается рост значений параметра S изученных образцов по мере повышения соответствующих значений температур $T_{\text{к}}$ и по мере приближения их к значениям температур кристаллизации;

2) значения параметра S для обоих сплавов после закалки из расплава (образцы №2 и №4) выше, чем после закалки из твердого состояния (образцы №1 и №3), причем эти различия находятся далеко за пределами погрешности измерений.

Если первое заключение представляется логичным и соответствует результатам, полученным в работе [119], то второе заключение следует признать парадоксальным («парадокс Глезера–Гоманькова» в соответствии с терминологией работы [118]), поскольку скорость при закалке из расплава ($\approx 10^6$ град/с) существенно превосходит скорость закалки из твердой фазы ($\approx 10^3$ град/с). Иными словами, *a priori* следовало ожидать, что чем выше скорость закалки из неупорядоченного

состояния, тем ниже должна быть степень атомного упорядочения, протекающего в твердой фазе.

Именно такая очевидная закономерность была обнаружена при варьировании скорости закалки из расплава путем изменения скорости вращения закалочного диска при спиннинговании. Количественным критерием скорости закалки из расплава может, очевидно, служить средний размер зерна, формирующийся в материале [1]. Проведенные эксперименты показали, что при повышении скорости закалки из расплава и при соответствующем снижении среднего размера зерна от 3,2 мкм до 1,2 мкм, степень порядка S изменилась от значения 0,68 до значения 0,58. т.е. повышение скорости закалки из расплава привело к очевидному снижению степени дальнего порядка.

Таким образом, «парадокс Глезера-Гоманькова» в изученных сплавах, безусловно, связан с тем, что закалка проводится из различных агрегатных состояний: закалка из жидкого состояния хотя и осуществляется с гораздо более высокой скоростью, тем не менее, стимулирует установление дальнего порядка в твердом растворе. Объяснение этому необычному факту можно найти, если вспомнить, что при закалке из расплава в твердом растворе сохраняется очень высокая плотность избыточных вакансий. Различие между равновесной концентрацией вакансий в точке плавления и при комнатной температуре в сплавах на основе никеля может достигать четырех-пяти порядков [39]. Частично избыточные вакансии успевают выйти из кристалла к внешним и внутренним стокам, но в значительной мере в температурной области T_k они остаются в твердом растворе и значительно ускоряют диффузионные процессы, в том числе и степень протекания атомного упорядочения. В своей теоретической работе [122] М. Хиллерт с соавторами предложили механизм захвата вакансий быстро растущим фронтом кристаллизации, при этом точечные дефекты могут играть роль дополнительного компонента в твердом растворе. Как следствие этого, резко повышается подвижность атомов в кристалле. Так, например, по расчетам авторов работы [122] подвижность атомов меди при закалке из расплава становится независимой от температуры и составляет $M = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^4/\text{Дж} \cdot \text{с}$, что существенно выше средней подвижности, рассчитанной без учета захвата избыточных вакансий.

Электронномикроскопические наблюдения сплавов Ni-Mn-V, полученных закалкой из расплава, дают все основания считать, что в кристаллической решетке в температурной области перехода в упорядоченное состояние существовала очень высокая концентрация точечных дефектов, обеспечившая ускоренное протекание атомного упорядочения.

1.10. Сплавы Fe-C-Si

Показано, что закалка из расплава увеличивает предел растворимости углерода в аустените, значительно измельчает зеренную структуру и приводит к образованию метастабильных кристаллических и аморф-

ных фаз [36]. В работе [3] была подробно проанализирована структура и свойства эвтектического сплава Fe-3,5% C-2,5% Si (быстро-закаленного чугуна). В зависимости от условий закалки из расплава структура состояла из аустенита, метастабильных ГПУ-фаз, мартенсита и цементита. Наиболее высокими механическими свойствами обладал сплав со структурой неравновесного аустенита и метастабильной ϵ -фазы с ГПУ-решеткой. Световая микроскопия позволила выявить две разновидности структур: дендритную и реечную. Оказалось, что рейки по существу представляют собой дендриты со слабо выраженными осями второго порядка.

Важно подчеркнуть, что в структуре сплава после закалки из расплава обнаружены две различных ϵ -фазы с ГПУ-структурой с различным содержанием углерода (2 и 4% C). Первая заполняла междендритное пространство, а вторая располагалась внутри дендритов аустенита. С помощью электронномикроскопических экспериментов и компьютерного моделирования было также установлено, что в областях ϵ -фазы размером порядка 10 нм происходит упорядочение атомов углерода с образованием сверхструктуры, наиболее вероятный состав которой отвечает формуле $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$.

Список литературы к главе 1

1. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Германа. — М.: Металлургия, 1986. — 375 с.
2. Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю. В. Ефимова. — М.: Металлургия, 1988. — 383 с.
3. Багузин С. В., Суязов А. В. Кристаллические сплавы железа, полученные закалкой из жидкого состояния. — М.: Ин-т «Черметинформация», 1988. Обз. Информ. Сер. «Металловедение и термическая обработка». — Вып. 1. — 31 с.
4. Херлах Д., Галенко П., Хорланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов. — Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2010. — 482 с.
5. Глезер А. М., Алдохин Д. В. Аморфные сплавы: структура, свойства, применение // Перспективные материалы. — Тольятти: МИСиС, 2006. — С. 65–88.
6. Глезер А. М., Молотиллов Б. В., Соснин В. В. Структурные особенности сплава сендаст (Fe-Si-Al), полученного закалкой из расплава. II. Закалочные дефекты // ФММ. 1984. Т. 58, № 2. С. 370–376.
7. Жигалина О. М., Соснин В. В., Глезер А. М. Структурные особенности фазовых превращений в быстрозакаленных сплавах Ni-Fe-Nb // ФММ. 1993. № 2. С. 132–139.
8. Глезер А. М., Малеева И. В., Новоселова Н. Г. Влияние закалки из расплава на структуру и свойства сплавов Fe-Cr-Al // ФММ. 1990. Т. 69, № 1. С. 122–130.

9. *Takahashi M., Nushiro K.* Formation of F.C.C. phase in Fe-C alloys by rapid quenching // *Physica Status Solidi A*. 1985. V. 89, No. 1. P. K27-K29.
10. *Глезер А. М., Соснин В. В.* Структурные и фазовые превращения в сплавах Fe-Al, полученных закалкой из жидкого состояния // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1989. Т. 53, № 4. С. 671-678.
11. *Kozakai Y., Takabatake J.* Spinodal decomposition in Fe-Mo and Fe-W binary alloys prepared by liquid-quenching // *Rapidly Quenched Metals. 4RQM: Proc. of the 4th Intern. Conf. / Ed. T. Masumoto, K. Suzuki. Sendai: The Japan Inst. of Metals*, 1982. V. 2. P. 1573-1576.
12. *Inokuti V., Cantor B.* The microstructure and kinetics of martensite transformations in splat-quenched Fe and Fe-Ni alloys // *Acta Metall.* 1982. V. 30, No. 2. P. 343-356.
13. *Rayment J.J., Ashiru O., Cantor B.* The as-quenched microstructures of rapidly solidified Fe-25% Ni // *Proc. of Intern. Conf. on Solid to Solid Phase Transformation. PA / Ed. H. I. Aaronson et al. — TMS-AIME. Warrendale*, 1982. — P. 1385-1389.
14. *Glezer A. M., Pankova M. N.* Martensitic transformation in microcrystalline meltquenched Fe-Ni alloys // *J. Phys. IV*. 1995. V. 5. P. 299-303.
15. *Пушин В. Г., Волкова С. Б., Матвеева Н. М., Юрченко Л. И., Чистяков А. С.* Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. IV. Микроструктура кристаллических сплавов // *ФММ*. 1997. Т. 83, № 6. С. 149-156.
16. *Пушин В. Г., Коуров Н. И., Кунцевич Т. И., Матвеева Н. М., Попов В. В.* Структура и свойства быстрозакаленных сплавов TiNiFe с памятью формы. II. Мартенситные превращения и свойства сплавов // *ФММ*. 2001. Т. 92, № 1. С. 68-74.
17. *Глезер А. М., Соснин В. В., Молотиллов Б. В., Плучек Б. Я.* Структурная стабильность и физикомеханические свойства микрокристаллического сплава сендаст // *Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов*. — М.: МИСиС, 1984. — С. 171-175.
18. *Валиев Р. З.* Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1, № 1-2. С. 208-216.
19. *Тушинский Л. И.* Классификация и эволюция структур в современном материаловедении // *Сб. тезисов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам*. — Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2007. — С. 431-432.
20. *Глезер А. М., Поздняков В. А.* Об аномалиях зависимости Холла-Петча нанокристаллических материалов // *Журн. техн. физики*. 1995. Т. 21, № 1. С. 21-36.
21. *Ягодкин Ю. Д., Любина Ю. В.* Магнитотвердые наноматериалы. Часть 1. Структура и свойства сплавов на основе соединений Nd₂Fe₁₄B и FePt // *МиТОМ*. 2009. № 1. С. 27-34.
22. *Hadjipanayis G. C.* // *J. Magn. and Magn Mater.* 1999. V. 200. P. 373-391.

23. Кекало И. Б., Введенский В. Ю., Нурждин Г. А. Микрокристаллические магнитномягкие материалы. — М.: МИСиС, 1999. — 166 с.
24. Полищук В. Е., Селицкий Я. П. Высокотемпературные исследования структуры и электросопротивления сплавов системы Fe-Si-Al // Укр. физ. журн. 1969. Т. 14, вып. 10. С. 1722–1724.
25. Chang Y. An electron microscopic investigation of order-disorder transformation in Fe-Si-Al (Sendust) alloy and its dislocation configurations // Acta Met. 1982. V. 30. P. 1185–1192.
26. Arai K., Tsuya N., Ohmuri K. et al. Magnetic properties of ribbon-form Sendust alloy // J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V. 19. P. 83–87.
27. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Количественное определение деформации на АФГ в сплаве железо-кремний электронномикроскопическим методом слабых пучков // ФММ. 1973. Т. 36, вып. 1. С. 162–168.
28. Марсинковский М. Дж. Теория и прямое наблюдение антифазных границ и дислокаций в сверхструктурах // Электронная микроскопия и прочность кристаллов. — М.: Металлургия, 1968. — С. 212–320.
29. Saburi T., Yamauchi T., Nenno S. Electron microscope observation of dislocation and antiphase boundaries in iron-aluminum alloys // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 32, No. 3. P. 694–701.
30. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. — М.: Мир, 1968. — 576 с.
31. Глезер А. М., Золотарев С. Н., Молотилев Б. В., Пикус Е. А. Количественное определение параметров атомного упорядочения по топологии дифракционного контраста от АФГ в упорядоченных сплавах // Кристаллография. 1978. Т. 23, вып. 1. С. 128–137.
32. Нестеренко Е. Г., Осипенко И. А., Фирстов С. А. Особенности структурных изменений при отжиге сплавов Cu_2MnAl // ФММ. 1969. Т. 28, вып. 6. С. 987–992.
33. Gregory D. P. Quenching lattice vacancies in b.c.c. metals // Acta Met. 1963. V. 11, No. 6. P. 623–624.
34. Микин Дж., Лаули А., Ку Р. К. Вакансионные петли в закаленной молибдене // Дефекты в закаленных металлах — М.: Атомиздат, 1969. — С. 131–133.
35. Шульц Г. Закалка вакансий в вольфраме // Дефекты в закаленных металлах. — М.: Атомиздат, 1969. — С. 58–62.
36. Хоникомб Р. У. Быстрозакаленные кристаллические сплавы // Быстрозакаленные металлы. — М.: Металлургия, 1983. — С. 58–67.
37. Глезер А. М., Молотилев Б. В., Прокошин А. Ф., Соснин В. В. Структурные особенности сплава сендаст (Fe-Si-Al), полученного закалкой из расплава. I. Изучение процессов атомного упорядочения // ФММ. 1983. Т. 56, вып. 4. С. 750–757.
38. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Новый механизм торможения винтовых дислокаций в сплавах, упорядочивающихся на основе ОЦК решетки // ФММ. 1973. Т. 35, вып. 1. С. 176–187.

39. Засимчук И. К. Роль термически неравновесных вакансий в развитии дислокационной структуры при росте металлических кристаллов из расплава // *Металлофизика*. 1981. Т. 3, вып. 1. С. 57–71.
40. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. — М.: Мир, 1968. — 440 с.
41. Глезер А. М., Молотилов Б. В. Температурная зависимость механических свойств и дислокационная структура сплавов Fe–Si и Fe–Al // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1979. Т. 43, вып. 7. С. 1426–1433.
42. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Плучек Б. Я., Соснин В. В. Мелкозернистые сплавы Fe–Si и Fe–Si–Al, полученные закалкой из жидкого состояния // *Известия РАН. Сер. физ.* 1982. Т. 46, № 4. С. 701–710.
43. Arai K., Tsuya N., Ohmori K. High flux density silicon–iron ribbons // *IEEE Trans. Magn.* 1982. V. Mag-18, No. 6. P. 1418–1420.
44. Masumoto H., Yamamoto T. On the new alloy «Sendust» and ternary alloys, containing Fe–Si–Al, and magnetic and electrical properties // *Sendust*. — Tokyo, 1980. — P. 218–236.
45. Флеминге М. Процессы затвердевания. — М.: Мир, 1977. — 423 с.
46. Глезер А. М. Основные закономерности формирования структуры и механических свойств в сплавах железа с различной степенью атомного и кристаллического упорядочения // *Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов*. — Свердловск: ИМФ УрО РАН, 1983. — Ч. 1. — С. 12–14.
47. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. — М.: Металлургия, 1982. — 168 с.
48. Lee E., Koch C., Liu C. Rapidly solidified long range ordered alloys // *Rapidly solidified amorphous and cryst. alloys: Proc. Mater. Res. Soc. Annu. Meet., Boston, Mass., USA, Nov. 1982*. — N. Y., 1982. — P. 375–379.
49. Глезер А. М. Нанокристаллы, закаленные из расплава: структура, свойства, применение // *Материалы IV Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем»*. — М., 1998. — С. 27–28.
50. Wakamiya M., Horita Y., Senno H., Hirota E. A study on crystallographic textures affected by cold-rolling and heat-treatment of rapidly quenched high silicon iron alloys // *Rapidly Quenched Metals — 4RQM: Proc. of the 4th Intern. Conf. / Ed. T. Masumoto, K. Suzuki*. — Sendai: The Japan Inst. of Metals, 1982. — P. 1577–1580.
51. Glezer A. M. Melt-quenched nanocrystals // *Nanostructured materials. Science and technology*. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publish., 1998. — P. 143–162.
52. Чуистов К. В. Старение металлических сплавов — Киев: Академперіодика, 2003. — 567 с.
53. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Матвеев Ю. А., Захаров А. И. Природа хрупкости и физические предпосылки ее преодоления в высококремнистом железе // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1979. Т. 43. С. 1415–1421.
54. Прецизионные сплавы: Справочник / Под ред. Б. В. Молотилова. — М.: Металлургия, 1983. — 438 с.

55. Глезер А. М., Малеева И. В., Захаров А. И. Атомное упорядочение и механические свойства легированного высококремнистого железа // Известия РАН. Сер. физ. 1985. Т. 49, № 8. С. 1633–1644.
56. Глезер А. М., Молотиллов Б. В., Погосов В. З. О возможности создания мелкого зерна в высококремнистой электротехнической стали // Известия РАН. Сер. физ. 1982. Т. 46, № 4. С. 696–697.
57. Arai K., Tsuya N., Ohmori K., Matsuoka T., Shimanaka H. High flux density silicon-iron ribbons // IEEE Trans. Mag. 1982. V. 18, No. 6. P. 1418–1420.
58. Tsuya N., Arai K., Ohmori K., Shimanaka H., Kan T. Ribbon-form silicon-iron alloy containing around 6 % silicon // IEEE Trans. Mag. 1980. V. 16, No. 5. P. 728–733.
59. Swann P. R., Granas L., Lehtinen B. The B2 and DO₃ ordering reactions in iron-silicon alloys in the vicinity of the curie temperature // Met. Science. 1975. V. 9. P. 90–96.
60. Глезер А. М., Усиков М. П., Утевский Л. М. Анализ электронномикроскопических изображений упорядоченных и гетерофазных сплавов // Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. — М.: Металлургия, 1973. — С. 392–429.
61. Глезер А. М., Молотиллов Б. В., Соснин В. В. Тонкая структура упорядочения в сплавах железо-кремний // Атомное и магнитное упорядочение в прецизионных сплавах. — М.: Металлургия, 1985. — С. 21–25.
62. Enokizono M., Teshima N., Narita K. Magnetic properties of 6.5 percent silicon-iron ribbon formed by a melt spinning technique // IEEE Trans. Mag. 1982. V. 18, No. 5. P. 1007–1013.
63. Глезер А. М., Молотиллов Б. В. Упорядочение и деформация сплавов железа. — М.: Металлургия, 1984. — 168 с.
64. Glezer A. M., Pozdnyakov V. A., Kirienko V. I., Zhigalina O. M. Structure and mechanical properties of liquid-quenched nanocrystals // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225–227. P. 781–786.
65. Murakami K., Shiraishi A., Okamoto T. Interdendritic fluid flow normal to primary dendrite-arms in cubic alloys // Acta Met. 1983. V. 31. P. 1417–1424.
66. Тиллер У. А. Затвердевание // Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. — М.: Мир, 1968. — Т. 2. — С. 155.
67. Glezer A. M. Defects and phase transformations in melt-quenched nanocrystalline and microcrystalline iron-based alloys // Abstracts of the 11 Intern. conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials. — Oxford: Oxford University, 2002. — P. 48.
68. Соснин В. В., Глезер А. М., Молотиллов Б. В. Структурные особенности сплава сендаст (Fe-Si-Al), полученного закалкой из расплава. III. Особенности строения кристаллитов // ФММ. 1985. № 3. Т. 59. С. 507–516.
69. Глезер А. М., Соснин В. В., Молотиллов Б. В. Основные закономерности формирования структуры в закаленных из жидкого состояния сплавах

- Fe-Si. Динамика структурных изменений // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49, № 8. С. 1593–1605.
70. Булычева З. Н., Миронов Л. В. и др. Магнитные свойства и структура сплавов Fe-Si, полученных методом быстрого охлаждения расплава // Известия АН СССР. 1985. Т. 49, № 8. С. 1588–1592.
71. Соснин В. В. Перспективы развития производства электротехнической анизотропной стали для высокочастотных магнитопроводов // И. П. Бардин и металлургическая наука. — М.: Металлургиздат, 2003. — С. 241–245.
72. Reynaud F. Order-disorder transitions in substitutional solid solutions // Phys. stat. sol. 1982. V. A72. P. 11–59.
73. Swann P. R., Duff W. R., Fisher R. M. The electron metallography of ordering reactions in Fe-Al alloys // Met. Trans. 1972. V. 3, No. 2. P. 409–419.
74. Полищук В. Е., Селицкий Я. П. Высокотемпературное рентгеновское исследование сплавов системы железо-кремний // ФММ. 1970. Т. 29, № 5. С. 1101–1104.
75. Holland-Moritz D., Schenk T. et al. Short-range order in undercooled metallic liquids // Mater. Sci. Engin. 2004. V. A375–377. P. 98–103.
76. Junqua N., Grilhe J. Structure de Fe-40 at.% Al obtenue par trempe ultra-rapide a partir de l'etat liquide (1) // Scr. Met. 1983. V. 17, No. 4. P. 441–444.
77. Yamashiro Y., Teshima N., Narita K. Magnetic and mechanical properties of rapidly quenched microcrystalline Al-Fe ribbons // J. Appl. Phys. 1985. V. 57, No. 8. Part 2B. P. 4249–4251.
78. Gadieu F. J., Russak M. A., Pirich R. G. Magnetic properties of iron rich sputtered Fe-Al films // J. Magn. and Magn. Mater. 1986. V. 54–57. Part 3. P. 1598–1600.
79. Sagane H., Oki K., Eguchi T. Observation of Phase Separation in Fe₃Al Alloys // Trans. Japan Inst. Metals. 1977. V. 18, No. 6. P. 488–496.
80. Krizanowski J. E., Allen S. M. Solute-drag effects at migrating diffuse interfaces. II. Experimental investigation of APB migration kinetics and comparison to theory // Acta Met. 1986. V. 34. P. 1035–1050.
81. Nakamura F., Takamura J. // Proc. of V Yamada Conf. on Point defects and defect interactions in metals / Eds. J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani. — Kyoto, 1981. — P. 627–633.
82. Власова Е. Я., Дьяконова Н. Б. Модель ближнего порядка твердых растворов Fe-Al // ФММ. 1986. Т. 61, № 3. С. 569–574.
83. Дьяконова Н. Б., Власова Е. Н., Белов А. А., Гаврилова А. В. Исследование тонкой структуры ОЦК твердых растворов Fe-Cr-Al // ФММ. 1987. Т. 64. С. 533–539.
84. Наумова М. М., Семеновская С. В. Влияние избыточных вакансий на параметры атомного упорядочения в сплавах Fe-Al // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 371–379.

85. Хоникомб Р. У. К. Быстрозакаленные кристаллические сплавы // Быстрозакаленные металлы: Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1983. — С. 58–66.
86. Блинова Е. Н., Глезер А. М., Панкова М. Н., Кроткина Е. Л. Особенности протекания мартенситного превращения в сплавах Fe–Ni, закаленных из жидкого состояния // ФММ. 1999. Т. 87, № 4. С. 49–54.
87. Blinova E. N., Glezer A. M., Pankova M. N. Effect of melt quenching on martensite transformation in Fe–Ni alloy // J. Mater. Sci. Technol. 2000. V. 16, No. 1. P. 33–36.
88. Блинова Е. Н., Глезер А. М., Жорин В. А., Дьяконова Н. Б. Размерный эффект при мартенситном превращении в сплавах Fe–Ni, закаленных из расплава // Известия РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65, № 10. С. 1444–1449.
89. Коваленко В. В., Глезер А. М., Блинова Е. Н. Особенности микроградиентной структуры в закаленных из жидкого состояния сплавах Fe–Ni // Известия РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67, № 10. С. 1408–1411.
90. Блинова Е. Н., Глезер А. М., Реснер Х. Структурные превращения и вязко-хрупкий переход в сплавах Fe–Ni–B // Вестник Тамбовск. университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2000. Т. 5, № 2. С. 163–165.
91. Изотов В. И., Хандаров П. А. Классификация мартенситных структур в сплавах железа // ФММ. 1972. Т. 34, вып. 2. С. 332–337.
92. Курдюмов Г. В., Энтин Р. И., Утевский Л. М. Превращения в железе и в стали. — М.: Наука, 1977. — 238 с.
93. Лободюк В. А., Эстрин Э. И. Мартенситные превращения. — М.: Физматлит, 2009. — 350 с.
94. Ройтбурд А. Л. Современное состояние теории мартенситных превращений // Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения. — М.: Наука, 1972. — С. 7–33.
95. Счастливцев В. М., Родионов Д. П., Хлебникова Ю. В., Яковлева И. Л. Особенности структуры и кристаллографии реечного мартенсита // Фазовые и структурные превращения в сталях. — Магнитогорск: МДП, 2001. — Вып. 1. — С. 53–71.
96. Панкова М. Н., Утевский Л. М. Кристаллография мартенситного превращения при небольших пластических деформациях растяжением и сжатия высоконикелевых сталей // Мартенситные превращения. — Киев: Наукова думка, 1978. — С. 79–83.
97. Максимова О. П., Замбрыцкий В. Н. О влиянии величины зерна аустенита на мартенситное превращение и механические свойства метастабильных аустенитных сплавов // ФММ. 1986. Т. 62, вып. 5. С. 974–984.
98. Глазырина М. И., Глезер А. М., Молотилев Б. В. Влияние легирующих элементов на характеристики атомного упорядочения сплава FeCo // ФММ. 1983. Т. 56, вып. 4. С. 733–740.
99. Глезер А. М., Малеева И. В. Структурные особенности сплава FeCo, полученного закалкой из жидкого состояния // ФММ. 1989. Т. 68, вып. 1. С. 170–178.

100. Глезер А. М., Малеева И. В. О природе зернограницного разрушения упорядоченного сплава FeCo // ФММ. 1988. Т. 66, вып. 6. С. 1228–1230.
101. Herman R., Loser W. et al. Metastable phase formation in undercooled Fe-Co melts // Mater. Sci. Engin. 2004. V. A375–377. P. 507–512.
102. Соснин В. В., Глезер А. М., Жигалина О. М. Особенности структуры и физико-механические свойства микрокристаллических сплавов системы Ni-Fe-Nb(Mo) // Митом. 1992. № 3. С. 28–32.
103. Садчиков В. В., Соснин В. В., Жигалина О. М. Способ получения микрокристаллической ленты из высокотвердого магнитного сплава пермаллоидного класса. Авт. свид. № 4943474/02. Бюл. изобр. 1991.
104. Савин В. В. Формирование и устойчивость фаз Лавеса в системе Ni-Fe-Nb // ФММ. 1989. Т. 68, вып. 1. С. 143–149.
105. Матвеева Н. М., Козлов Э. В. Упорядоченные фазы в металлических системах. — М.: Наука, 1989. — 246 с.
106. Sundaraman M., Mukhopadhyay P., Banerjee S. Precipitation of the δ -Ni₃Nb Phase in Two Nickel Base Superalloys // Met. Trans. A. 1988. V. 19A. P. 453–465.
107. Kirman I. Precipitation in the Fe-Ni-Cr-Nb System // J. Iron Steel Inst. 1969. V. 207. P. 1612–1618.
108. Kirman I., Warrington D. H. The precipitation of Ni₃Nb phases in a Ni-Fe-Cr-Nb Alloy // Met. Trans. 1970. V. 1. P. 2667–2675.
109. Qoist W. E., Taggart R., Polonis D. H. The influence of iron and aluminum on the precipitation metastable phases Ni₃Nb in the Ni-Nb System // Met. Trans. 1971. V. 2, No. 3. P. 825–832.
110. Жигалина О. М., Соснин В. В., Глезер А. М. Структурные особенности фазовых превращений в быстрозакаленных сплавах Ni-Fe-Nb // ФММ. 1993. № 2. С. 132–139.
111. Sosnin V. V., Glezer A. M., Zhigalina O. M. The structure of melt-quenched Ni-Fe-based alloys // Abstracts of the 7th Intern. Conf. RQM, Stockholm, 1990. P. PC063.
112. Nash P., Nash A. The Ni-Nb (niobium-nickel) system // Bull. of Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7, No. 2. P. 124–130.
113. Электронномикроскопическое изображение дислокаций и дефектов упаковки / Под ред. В. М. Косевича и Л. С. Палаткина. — М.: Наука, 1976. — 223 с.
114. Naohara T., Inoue A., Minemura T. et al. Microstructures, mechanical properties and electrical resistivity of rapidly quenched Fe-Cr-Al alloys // Met. Trans. A. 1982. V. 13A. P. 337–343.
115. Кристаллизация из расплава / Пер. с нем. И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн и др. — М.: Металлургия, 1987. — 320 с.
116. Гоманьков В. И., Ковалев А. И., Вайнштейн Д. Л., Жигалина О. М., Третьякова С. М., Фыкин Л. Е. Тонкая кристаллическая структура микрокристаллических сплавов // Докл. РАН. 2004. Т. 396, № 2. С. 183–186.

117. Гоманьков В.И., Гезальян А.Д., Третьяков Б.Н., Сумин В.В. Структурные и магнитные состояния при концентрационном переходе $\text{Ni}_3\text{Mn}-\text{Ni}_3\text{V}$ // ФММ. 1990. № 10. С. 80–84.
118. Глезер А.М., Гоманьков В.И. и др. Парадокс атомного упорядочения при закалке из жидкого состояния сплавов $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{V})$ // Докл. РАН. 2006. Т. 407, № 4. С. 478–480.
119. Гоманьков В.И., Глезер А.М. и др. Особенности формирования атомного порядка в микрокристаллических сплавах системы $\text{Ni}_3\text{Mn}-\text{Ni}_3\text{V}$ // ФММ. 2006. Т. 102, № 6. С. 630–635.
120. Гоманьков В.И., Третьякова С.М., Фыкин Л.Е., Чевычелов В.А. Структурные состояния интерметаллида на основе Ni_3Al и положения атомов легирующих элементов в его решетке // ФММ. 2000. Т. 90, № 4. С. 91–97.
121. Ruban A. V., Skriver H. L. Calculated site substitution in ternary $\gamma^{\text{IH}}-\text{Ni}_3\text{Al}$: Temperature and composition effects // Phys. Rev. B. 1997. V. 55, No. 2. P. 856–874.
122. Hillert M., Schwind M., Selleby M. Trapping of vacancies by rapid solidification // Acta Mater. 2002. V. 50, No. 12. P. 3285–3293.

Глава 2

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗАКАЛКОЙ ИЗ РАСПЛАВА СО СКОРОСТЬЮ, БЛИЗКОЙ К КРИТИЧЕСКОЙ (II ТИП НАНОКРИСТАЛЛОВ)

Процесс перехода из аморфного или жидкого состояния в кристаллическое можно рассматривать как переход типа порядок–беспорядок. В принципе, это можно осуществить либо при нагреве аморфного состояния (см. гл. 3), либо в процессе охлаждения из расплава со скоростью, близкой к критической. В первом случае процесс кристаллизации проходит в условиях постоянного подвода тепла (либо при постоянной, либо при непрерывно возрастающей температуре) и при дополнительном воздействии тепла, выделяющегося в процессе кристаллизации. В результате этого в системе в большинстве случаев возникает на определенном этапе термической обработки структура, состоящая из двух явно выраженных структурных составляющих: аморфной и кристаллической [1]. Характер структуры в этом случае в определенной степени зависит от скорости нагрева и последующего охлаждения, температуры и среды отжига.

Совершенно иной морфологический тип структуры можно реализовать на ранних стадиях кристаллизации в условиях резкого охлаждения расплава, при котором происходит эффективный теплоотвод от кристаллизующейся системы. Подобные аморфно-кристаллические образования изучены еще крайне мало, но механические свойства, реализуемые при этом, можно отнести к разряду уникальных.

Наконец, существует еще один способ формирования аморфно-кристаллических структур, когда в «лужу» расплавленного металла, образующуюся на закалочном диске-холодильнике, вдувают с помощью специальной форсунки дисперсные кристаллические частицы тугоплавкого соединения (как правило, карбида тугоплавкого металла). В результате этого аморфизирующий расплав, а затем и затвердевшая аморфная матрица содержит равномерно распределенные в объеме частицы кристаллической фазы.

Специфика аморфно-кристаллического состояния и реализующихся механических свойств при закалке из расплава со скоростью, близкой к критической, когда в процессе резкого снижения температуры

расплава успевают образовываться лишь кристаллы субмикроскопического размера, изучена к настоящему времени крайне мало. Обратимся

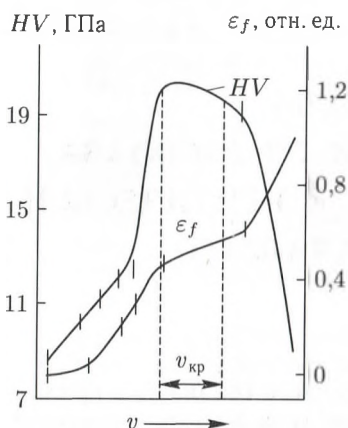


Рис. 2.1. Зависимости микротвердости HV и пластичности при испытании на изгиб ε_f от эффективной скорости закалки из расплава для сплава Fe-Cr-B

к результатам, полученным в работах [2, введение: 44] на сплавах Fe-Cr-B.

На рис. 2.1 показано изменение микротвердости HV по мере снижения эффективной скорости охлаждения при закалке из расплава в области критической скорости охлаждения $v_{кр}$ для сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅. При скоростях охлаждения, близких к $v_{кр}$, наблюдается резкий максимум, соответствующий переходу сплава в кристаллическое состояние. При $v > v_{кр}$ сплав находится в аморфном состоянии, которому присущи характерные диффузные кольца на микроэлектроннограммах, а при $v < v_{кр}$ — в кристаллическом, образованном несколькими фазами. Характерно, что значения HV во всех состояниях, полученных закалкой из расплава, существенно превосходят значения, соответствующие этому сплаву, но полученному по «обычной» технологии

выплавки и термической обработки (8 ГПа). В области кривой $HV(v)$, относящейся к аморфному состоянию, наблюдается нарастание электронномикроскопических эффектов, связанных с наличием областей повышенной корреляции в расположении атомов (см. гл.3). Это по существу и определяет плавное возрастание HV по мере снижения v и приближения его к $v_{кр}$.

В области максимума на кривой $HV(v)$ (21–22 ГПа), соответствующего переходу из аморфного состояния в кристаллическое, наряду с незначительной объемной долей аморфной фазы существует ультрадисперсная кристаллическая фаза (рис. 2.2, а). Попытки идентифицировать микроэлектроннограмму, аналогичную приведенной на рис. 2.2, а, привели авторов работы [введение: 44] к предположению, что в структуре существуют в основном субмикрокристаллиты с ОЦК или близкой к ней решеткой с параметром, близким к 0,285 нм (в случае ОЦК решетки) и заметным разбросом параметра решетки, достигающим нескольких процентов. Наличие разброса в параметре решетки вызывает появление «облака» точечных рефлексов на микроэлектроннограммах (рис. 2.2, а) при очевидной вариации длины вектора действующих отражений для каждой из систем рефлексов азимутально разориентированных частиц. Средний размер отдельных кристаллов составляет 8–10 нм (минимальный размер 1–2 нм). Морфология

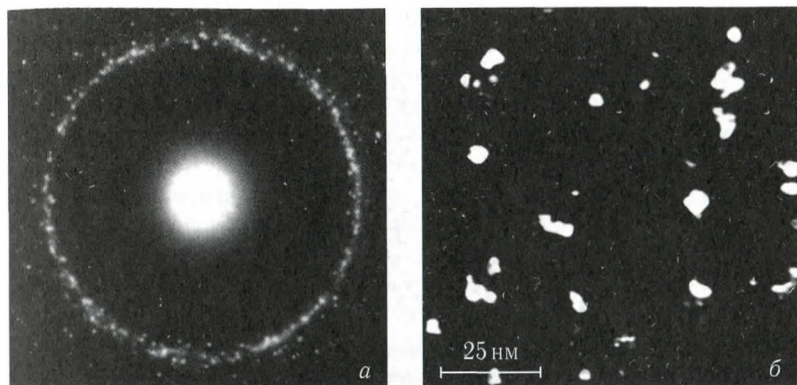


Рис. 2.2. Микроэлектронграмма (а) и темнопольное изображение (б) в одном из рефлексов первого кольца, соответствующие сплаву Fe–Cr–В после закалки из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$

субмикрокристаллов хорошо видна на темнопольных изображениях при действии одного или нескольких точечных рефлексов (рис. 2.2, б). Часто наблюдавшееся на микроэлектронграммах размытие рефлексов и снижение интенсивности первичного дифракционного контраста в периферийных участках темнопольных изображений отдельных кристаллов позволяют предположить, что параметр кристаллической решетки способен в данном случае изменяться не только от одного микрокристаллита к другому, но и от центральной части каждого из кристаллитов к периферийной. Более того, вероятно, что на самых ранних стадиях формирования ультрадисперсной структуры ($v \approx v_{кр}$) приграничные участки являются частично аморфными. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что в переходном аморфно-кристаллическом состоянии не наблюдается характерный полосчатый контраст от границ зерен, которых, по всей видимости, просто нет.

На основании вышесказанного можно предположить следующую структурную модель аномально прочного аморфно-кристаллического состояния, полученного с помощью закалки из расплава. Микрокристаллы, образующие однородный конгломерат, характеризуются плавной меняющейся степенью кристаллического порядка: в центральной части каждого кристаллита, образовавшейся при высокой температуре, имеется идеальная кристаллическая структура, которая по мере приближения к периферии (т.е. по существу по мере резкого снижения температуры затвердевания) постепенно переходит в аморфную структуру (рис. 2.3). Наблюдающиеся прослойки аморфной фазы обогащены атомами металлоида (бора) и не имеют четких межфазных границ с кристаллической фазой. Эту же структуру можно себе представить как микрокристаллическую, в которой границы зерен между отдель-

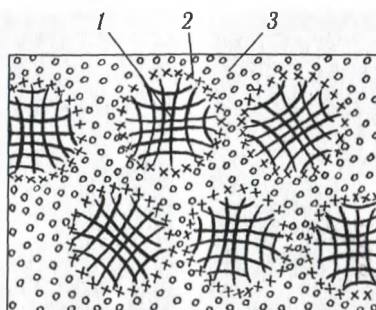


Рис. 2.3. Структурная модель переходного аморфно-кристаллического состояния, реализующегося при охлаждении из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$: 1 — область микрокристаллита с переменным параметром кристаллической решетки; 2 — область перехода от кристаллического состояния к аморфному; 3 — тонкие прослойки аморфной фазы

ными кристаллами «размыты» настолько, что являются достаточно протяженными областями аморфной фазы.

Обратим внимание на одно очень важное обстоятельство, присущее рассматриваемому нами аморфно-кристаллическому состоянию: концентрация бора в микрокристаллитах превышает равновесную для α -железа. Об этом свидетельствуют зависимости величин коэрцитивной силы H_c и индукции насыщения B_s сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ в закаленном состоянии от эффективной скорости закалки v (рис. 2.4). Дело в том, что в аморфном состоянии сплав является парамагнитным: индукция насыщения при высоких значениях v близка к нулю. Появление кристаллической фазы по мере снижения v приводит к росту как индукции насыщения, так и коэрцитивной силы. Пик H_c совпадает, как показали эксперименты, с пиком H_V , т. е. соответствует интересую-

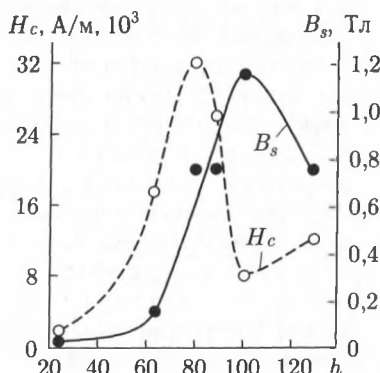


Рис. 2.4. Зависимость коэрцитивной силы H_c и индукции насыщения B_s от эффективной скорости закалки из расплава (толщины ленты h)

щему нас аморфно-кристаллическому состоянию. Видно, что максимум H_c соответствует такому значению B_s , которое не достигло еще максимального значения, равного индукции насыщения α -Fe-Cr. Это можно объяснить только тем, что в аморфно-кристаллическом состоянии в кристаллитах содержится большое количество бора. Последующее снижение приводит к тому, что в структуре формируются кристаллиты α -Fe-Cr, не содержащие бора (индукция насыщения достигает максимума), но твердость и коэрцитивная сила, соответствующая такой структуре, уже не оптимальны.

Испытания на статический изгиб позволили установить [введение, 44], что пластичность сплава в переходном состоянии ниже, чем в аморфном состоянии, но в то же время она далека от нулевой (рис. 2.1). Таким образом, можно констатировать, что исследуемое состояние сплавов Fe-Cr-B, закаленных из расплава, обладает не только уникально высокой прочностью, но и достаточной пластичностью. Исследования особенностей структуры пластически деформированных ультрадисперсных сплавов показали, что процесс пластического течения имеет черты, присущие деформации аморфных сплавов. Так, например, было проведено изучение картин полос сдвига, выполненное методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (рис. 2.5). При этом выявлены системы сильно локализованных полос (высота ступенек скольжения достигает 0,3–0,4 мкм), реализующих степень деформации в несколько сотен процентов, что типично для аморфных материалов. Поскольку электронномикроскопически в полосах сдвига авторам работы [2] не удалось обнаружить признаки существования дислокаций, они предположили, что процесс пластической деформации в ультрадисперсном состоянии локализован в аморфных межкристаллитных прослойках и напоминает в определенной степени процесс проскальзывания по границам зерен.

Безусловный интерес вызывает вопрос о том, насколько термически стабильно ультрадисперсное состояние, полученное закалкой из расплава. На это в какой-то степени отвечают зависимости HV от температуры отжига в течение 1 ч для сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, закаленного из расплава с различными скоростями (рис. 2.6). Кривая 1 относится к сплаву, закаленному со скоростью $v > v_{кр}$ и находящемуся, следовательно, в аморфном состоянии. Для него характерно некоторое

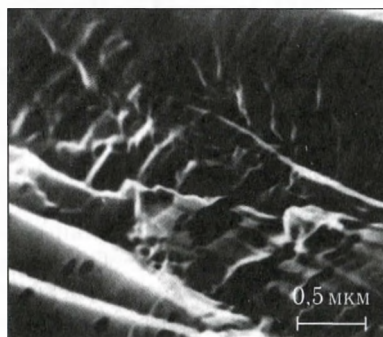


Рис. 2.5. Картина линий скольжения в изогнутом ленточном образце сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, полученном закалкой из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$. Растровая электронная микроскопия во вторичных электронах

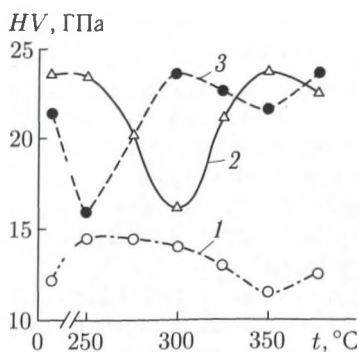


Рис. 2.6. Зависимость микротвердости HV от температуры отжига t в течение 1 ч сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, полученного закалкой из расплава со скоростью $v > v_{кр}$ (1), $v \approx v_{кр}$ (2) и $v < v_{кр}$ (3)

возрастание HV , обусловленное низкотемпературным релаксационным упрочнением, которое присуще практически всем аморфным сплавам типа металл–металлоид (см. гл. 3). Кривая 2 соответствует переходному аморфно-кристаллическому состоянию, полученному при закалке из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$. В этом случае при температуре отжига немного выше 200°C происходит резкое снижение HV с последующим восстановлением, но уже в абсолютно хрупком состоянии. Как показали структурные исследования, подобная зависимость связана с одновременным протеканием двух процессов: снижением концентрации бора в матрице и интенсивным боридообразованием. Выделение боридов происходит главным образом в аморфных прослойках по границам кристаллов и блокирует распространение по ним пластического сдвига. Кривая 3 соответствует кристаллическому состоянию, полученному при закалке из расплава со скоростью $v < v_{кр}$. Оно является наименее стабильным, хотя процессы, происходящие в нем при отпуске, как бы сдвинуты на фазу относительно тех, которые протекают в аморфно-кристаллическом состоянии. Некоторый парадокс, еще требующий своего объяснения, заключается в том, что чем неравновесней исходная структура, тем в большей степени она стабильна относительно термических воздействий: наиболее стабильно аморфное состояние, а наименее термически стабильно — кристаллическое.

Подводя краткий итог, следует отметить, что существует несколько причин аномально высокой прочности и твердости аморфно-кристаллического состояния, полученного закалкой из расплава и имеющего структуру, схематично показанную на рис. 2.3. Во-первых, сплавы в этом состоянии характеризуются очень малым размером микрокристаллитов, пересыщенных атомами бора. Во-вторых, аморфная прослойка по границам кристаллитов полностью исключает дислокационный механизм передачи деформации от одного кристаллита к другому. И, наконец, в-третьих, высокая концентрация бора в аморфной про-

слойке создает дополнительные условия для реализации высоких напряжений начала пластического течения.

Следует, кроме того, отметить, что описанное в работах [введение: 2, 44] структурное состояние сплавов Fe–Cr–B, закаленных из расплава с критической скоростью, по-видимому, может быть реализовано и на других аморфизующихся системах. Действительно, недавно удалось наблюдать это же состояние, сопровождавшееся очень высокой прочностью ($\sigma_p = 6$ ГПа) в сплаве Co_4B .

Вдувание частиц тугоплавких карбидов в аморфизующийся расплав. Еще один способ получения аморфно-кристаллической структуры и соответственно очень высоких механических свойств заключается в следующем. При получении ленты аморфного сплава методом спиннингования в зоне контакта расплава с вращающимся диском-холодильником устанавливают форсунку, которая вдувает в «лужу» расплава на диске дисперсные (2–3 мкм) частицы тугоплавкого карбида. Подобные эксперименты были выполнены в работе [3], где частицы WC или TiC вдувались в аморфизующийся расплав $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ струей инертного газа (He). В результате подобной операции формировалась лента, содержащая однородно распределенные частицы карбида в аморфной матрице. Технология получения подобного аморфно-кристаллического композита позволяет не только варьировать тип карбида, но и его объемную долю в структуре сплава.

Наличие карбидной фазы приводит к существенному возрастанию модуля Юнга аморфного сплава, причем зависимость этой величины от объемной доли карбидной фазы носит линейный характер (рис. 2.7).

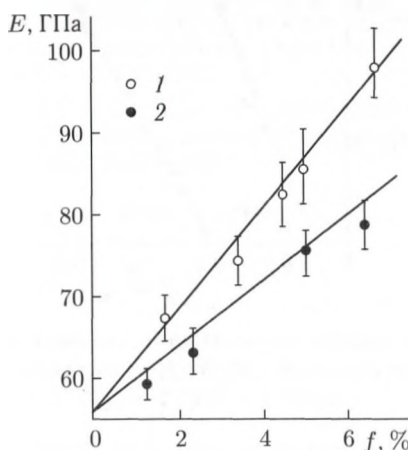


Рис. 2.7. Зависимость модуля Юнга от объемной доли частиц карбидной фазы в аморфной матрице сплава $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$. Точки соответствуют эксперименту, а сплошные линии — зависимости, вытекающей из уравнения (2.1): 1 — WC; 2 — TiC

Предел текучести сплава также возрастает по мере роста объемной доли частиц карбидной фазы в соответствии с правилом аддитивного сложения модулей Юнга структурных составляющих. В соответствии с результатами работы [3] зависимость имеет следующий характер:

$$\sigma_T = \sigma_T^M \left[1 + f \left\{ \left(\frac{E_K}{E_M} \right) - 1 \right\} \right], \quad (2.1)$$

где E_M и E_K — модули Юнга матрицы и частиц карбида соответственно; σ_T^M — предел текучести аморфной матрицы.

На рис. 2.8 показано, как в этом случае изменяется значение σ_T в зависимости от величины $x = 1/p^{1/2}$ или $x = 1/s^{1/2}$, где p — средняя длина свободного пробега между частицами карбидной фазы; s — среднее расстояние между этими частицами. Значения p и s определяются следующими выражениями:

$$p = \left(\frac{2d}{3} \right) \frac{1-f}{f}, \quad \frac{s}{d} = 0,6 \left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{1/2} - 1, \quad (2.2)$$

где p — среднее расстояние от поверхности одной частицы вдоль выбранного направления до поверхности другой частицы; d — средний диаметр частицы; f — объемная доля частиц.

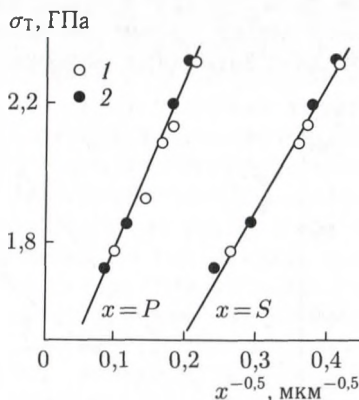


Рис. 2.8. Зависимость предела текучести от σ_T значения параметров $x = 1/p^{1/2}$ и $x = 1/s^{1/2}$ для аморфного сплава $Ni_{75}Si_8B_{17}$, содержащего частицы карбидной фазы: 1 — WC; 2 — TiC

Как мы видим, картина изменения σ_T в зависимости от параметра x очень напоминает ситуацию, существующую в кристаллах в случае процессов дисперсионного упрочнения. Эта аналогия дала возможность авторам работы [4] предположить, что эффект упрочнения аморфной матрицы может быть описан моделью плоских скоплений.

Из весьма сжатого описания эффектов, связанных с одновременным присутствием в структуре аморфных и кристаллических фаз, вытекает одно важное следствие: аморфно-кристаллический композит может при оптимальном сочетании объемной доли, структуры и морфологии его составляющих обладать более высокими механическими свойствами по сравнению с кристаллическими и даже аморфными материалами. Проблема заключается лишь в том, чтобы добиться оптимального сочетания прочности и пластичности при использовании достаточно легко воспроизводимой технологии получения материала и его последующей термической обработки. Безусловно, полезным и весьма перспективным следует признать получение полностью микрокристаллических материалов через аморфное состояние. В этом случае может возникать макроскопически однородная ультрадисперсная структура, обладающая при определенных условиях не только очень высокой прочностью, но и высокой пластичностью, а в некоторых случаях проявляющая эффекты сверхпластичности. Безусловно, это направление структурного металловедения еще только начинает развиваться и открывает большие возможности для получения сплавов с высокими механическими свойствами.

Список литературы к главе 2

1. Скаков Ю. А. Фазовые превращения при нагреве и изотермических выдержках в металлических стеклах // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. — М.: ВИНТИ, 1987. — Т. 21. — С. 53–96.
2. Глезер А. М., Чичерин Ю. Е. Структурная модель и механизм пластического течения ультрадисперсных сплавов, полученных закалкой из расплава // Проблемы исследования структуры аморфных сплавов. — М.: МИСиС, 1988. — С. 455–456.
3. Zielinski P. G., Ast D. G. Yield and deformation of metallic glasses strengthened by post-extrusion addition of second phase particles // Acta Met. 1984. V. 32, No. 3. P. 397–405.

Глава 3

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ КОНТРОЛИРУЕМЫМ ОТЖИГОМ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ (III ТИП НАНОКРИСТАЛЛОВ)

Этот метод получения нанокристаллических структур с использованием закалки из расплава является самым распространенным, и, как следствие, процессы кристаллизации, протекающие в результате термических воздействий на аморфное состояние, изучены наиболее детально. Нанокристаллы формируются в два этапа: сначала с помощью закалки из расплава получают аморфное состояние, а затем с помощью отжига по специальным режимам стимулируют процессы кристаллизации, ведущие к образованию нанокристаллов. При нагреве аморфного состояния процесс кристаллизации проходит как фазовый переход первого рода в условиях постоянного подвода тепла (либо при постоянной, либо при непрерывно возрастающей температуре) и при дополнительном воздействии тепла, выделяющегося в процессе самой кристаллизации. В результате этого на определенном этапе термической обработки возникают структуры, состоящие из двух явно выраженных структурных составляющих: аморфной и кристаллической [глава 2: 1]. На более поздних этапах термической обработки могут формироваться однофазные или многофазные нанокристаллические состояния материала. Характер структуры в заметной степени зависит от скорости нагрева и последующего охлаждения, от температуры и среды отжига.

Мы должны заранее моделировать ситуации, связанные с частичным переходом под воздействием температуры сильно неравновесного аморфного состояния в термодинамически более устойчивое. При этом формирующиеся аморфно-нанокристаллические и нанокристаллические состояния могут демонстрировать качественно новый уровень физико-механических свойств. Так, например, аморфное состояние характеризуется низкими значениями упругих модулей [1], и частичная кристаллизация, очевидно, существенно повышает значение этой характеристики и создает предпосылки для более эффективного применения аморфных сплавов в тех случаях, когда к материалу предъявляются требования не только высокой прочности и вязкости, но и достаточно высоких значений модулей упругости. Очевидно, многое

определяется условиями закалки из расплава и последующего отжига, при которых формируется нанокристаллическая фаза, поскольку это определяет морфологию, фазовый состав и количество структурных составляющих в аморфно-нанокристаллическом и нанокристаллическом состояниях.

Аморфное состояние, формирующееся при закалке из расплава, само по себе имеет очень важное научное значение, поскольку обладает уникальными свойствами [1]. Однако в рамках нашей книги мы ограничимся рассмотрением только тех аспектов аморфного состояния, которые важны при рассмотрении его в качестве прекурсора для формирования нанокристаллических фаз. Напомним, что в соответствии с классификацией, рассмотренной нами во введении, аморфное состояние само по себе может быть отнесено к нанокластерным материалам.

3.1. Аморфное состояние твердого тела и его генетическая связь с нанокристаллами

3.1.1. Аморфные металлические сплавы. Аморфное состояние твердого тела — одна из наименее изученных областей современной физики конденсированного состояния. Его можно определить как состояние с отсутствием дальнего порядка (отсутствием корреляций между атомами на больших расстояниях) при сохранении ближнего порядка (наличием таких корреляций на нескольких (максимум — двух или трех) координационных сферах [2]). Далее речь пойдет главным образом о так называемых металлических стеклах, т.е. аморфных металлах или сплавах, полученных переохлаждением расплава. В этом случае аморфное состояние твердого тела в значительной степени отражает структуру жидкости, и в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава. Это вносит в характер описания структуры вероятностный и статистический характер.

Идея о близком родстве жидкости и конденсированного аморфного состояния восходит к Я. И. Френкелю [3], который считал, что процесс плавления можно трактовать как аморфизацию с сохранением твердости. Последнее означает, что чисто упругое поведение вещества по типу твердого тела или чисто вязкое поведение вещества по типу жидкости не вытекает из его собственных свойств, а имеет относительный характер, зависящий от скорости приложения внешней нагрузки. В принципе, существуют два предельных случая поведения тела при приложении внешней нагрузки. В первом случае, который соответствует идеальному твердому телу, деформация пропорциональна приложенному напряжению. Второму предельному случаю соответствует вязкая жидкость, для которой скорость деформации равна приложенной нагрузке, поделенной на коэффициент вязкости. Аморфные твердые тела, включая металлические, не являются ни идеально

упругими, ни идеально вязкими, соединяя в себе упругие и вязкие свойства. Это означает, что полная деформация аморфного твердого тела складывается как бы из двух частей: упругой и вязкой, которые Я. И. Френкель назвал соответственно «твердой» и «жидкой». Аморфные сплавы, о которых Яков Ильич даже и не подозревал, в полной мере подтвердили продуктивность подобного «двойственного» подхода к механическому поведению аморфных твердых тел.

Важная особенность, присущая структуре всех без исключения аморфных сплавов, состоит в том, что атомный ансамбль обладает выраженным в той или иной степени ближним порядком. Если топологический ближний порядок, описывающий степень локального упорядочения по типу кристалла, не имеет аналога в обычных кристаллах, то химический (композиционный) ближний порядок, описывающий тенденцию атомов окружать себя атомами определенного сорта, в заметной степени близок к тому, который почти всегда существует в многокомпонентных кристаллах. Более того, способы количественного описания композиционного ближнего порядка в аморфных системах [4] и ближнего порядка в кристаллах [5] по существу одинаковы. Складывается, таким образом, любопытная ситуация: структурные состояния, находящиеся как бы на различных полюсах атомно-кристаллической упорядоченности, могут быть описаны общими закономерностями, и те представления, которые характерны для ближнего атомного порядка в упорядочивающихся кристаллах, могут быть с успехом применены для описания атомной корреляции в неупорядоченных системах.

Хотя в аморфных сплавах четко показано существование очень сильного химического ближнего порядка, его количественные характеристики являются очень трудно определяемыми величинами. В работе [6] предложено определение параметра порядка η_{AB} , основанное на парциальном координационном числе Z_{ij} , причем

$$Z_A = Z_{AA} + Z_{AB} \neq Z_B = Z_{BB} + Z_{BA}, \quad (3.1)$$

где $Z_{AB} = (x_B/x_A) Z_{BA}$; x_i — доля атомов соответствующего типа.

С учетом (3.1) выражение для степени ближнего композиционного порядка имеет вид:

$$\eta_{AB} = \frac{Z_{AB}(x_A Z_A + x_B Z_B)}{x_B Z_A Z_B} - 1. \quad (3.2)$$

Нетрудно видеть, что выражение (3.2) аналогично классической формуле для определения ближнего атомного порядка в кристаллических бинарных системах [5]. Для полностью разупорядоченных аморфных сплавов $\eta = 0$. Величины $\eta < 0$ и $\eta > 0$ соответствуют тенденции соответственно к расслоению или к упорядочению. Максимальное значение η_{AB} рассчитать пока не удастся, но определение этого параметра ближнего композиционного порядка в эксперименте и в моделях, для

которых известны значения парциальных координационных чисел, показало, что некоторые сплавы полностью упорядочены [7].

Проблема топологического ближнего порядка в аморфных сплавах значительно сложнее проблемы композиционного (химического) упорядочения, поскольку выбор параметра порядка неочевиден. Топологический порядок в аморфных сплавах является исключительно политетраэдрическим. Такой порядок несопоставим с пространственно рассредоточенным в трех измерениях ближним порядком, который существует в кристаллах, обладающих трансляционной симметрией. Тем не менее, показано [8], что в искривленном трехмерном пространстве (т. е. на поверхности четырехмерного политипа) подобная совершенная политетраэдрическая упаковка становится возможной. Чтобы изобразить эту структуру в трехмерном пространстве, необходимо ввести дефекты. В качестве таких дефектов используют, например, ряд дисклинационных линий.

К настоящему времени предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов, которые в принципе можно разделить на две большие группы [9]: первая группа моделей основывается на квазижидкостном описании структуры с помощью непрерывной сети хаотически расположенных плотноупакованных атомов; вторая группа моделей основывается на описании структуры с помощью кристаллов, содержащих высокую плотность дефектов различного типа (в частности, межзеренных границ).

Распределение атомов в аморфном состоянии можно описать с помощью атомной функции радиального распределения. Далее вводится парциальный структурный фактор, который является фурье-трансформантой парциальной атомной функции парных распределений. Последняя описывает определенное число атомов j -го типа в единице объема на расстоянии r от атома i -го типа. В n -компонентной системе имеется $n(n+1)/2$ парциальных функций распределения. Например, в бинарном аморфном сплаве имеются три парциальные функции парных распределений и соответственно три парциальных структурных фактора, которые могут быть определены в результате трех независимых дифракционных экспериментов (например, методом EXAFS-спектроскопии) [10].

Для описания структуры однокомпонентных аморфных систем в рамках «квазижидкостной» модели первоначально была использована модель Бернала, предложенная в свое время для описания структуры простых жидкостей.

Она основывается на хаотической плотной упаковке жестких сфер. Однако активно используемые для воссоздания квазижидкостной структуры методы компьютерного моделирования (будь то методы последовательных присоединений или методы коллективных перестроек) не позволили получить структуру хаотических плотноупакованных жестких сфер той же плотности, что наблюдаются в эксперименте. Дальнейшая модернизация модели (использование

«мягких» сфер, подчиняющихся парным межатомным потенциалам типа Леннарда–Джонса, вместо «жестких» сфер) привела к заметному улучшению соответствия между теорией и экспериментом. Помимо полиэдров Бернала продуктивным оказалось использование полиэдров Вороного. При этом остается неясным, имеет ли конкретный тип полиэдра однозначную связь с выбранной для описания атомной структурой. Кроме того, любые смещения атомов или искажения локальных областей структуры ведут к изменению типа полиэдров Вороного [9]. В конечном итоге аморфная однокомпонентная структура может быть рассмотрена в виде ансамбля искаженных октаэдров и тетраэдров, существующих в простой плотноупакованной структуре; при этом описание последовательности чередования конфигураций тетраэдров и октаэдров может быть сделано в рамках парных корреляционных функций [10].

Попытки решить проблему двухкомпонентных аморфных систем в рамках квазжидкостной модели привели исследователей к твердому заключению о правильности стереохимических представлений, впервые предложенных в работе [11]. Суть стереохимического подхода заключается в описании аморфной структуры определенными структурными элементами, состоящими из центрального атома A и окружающих его атомов B , которые образуют в совокупности некую координационную ячейку (например, в виде тригональной призмы) (рис. 3.1). При этом наиболее корректное описание структуры может быть осуществлено с помощью такой координационной ячейки, симметрия которой аналогична той, которая реализуется в кристаллических фазах, образующихся в той же бинарной системе. Естественно предполагать, что эти структурные элементы существовали в исходном расплаве в виде ассоциатов и при переохлаждении расплава были унаследованы металлическим стеклом.

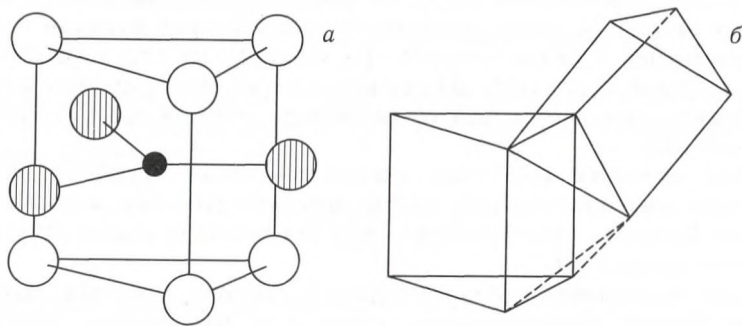


Рис. 3.1. Тригонально-призматический нанокластер, используемый для описания структуры двухкомпонентного аморфного сплава типа металл–металлоид (а): черный кружок — атом металлоида; белые кружки — атомы металла; кружки со штриховкой — атомы металла, расположенные во второй координационной сфере; схема «стыковки» нанокластеров (б)

Здесь необходимо сделать отступление и сказать о том, что вышеописанные структурные элементы, корректно описывающие структуру аморфных сплавов, были названы «кластерами». Это название в данном случае представляется не совсем корректным. Действительно, в «Физической энциклопедии» [2, т. 2] дано следующее определение этого термина: «Кластер — система из большого числа слабо связанных атомов или молекул. Кластеры занимают промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми молекулами, содержащими несколько атомов или молекул, и мелкодисперсными частицами». Мы видим, что в нашем случае структурный элемент содержит небольшое (не более 10) число атомов, расположенных в двух-трех координационных сферах и характеризующихся весьма прочными (металлическими и ковалентными) межатомными связями. В этой связи кластерные модели строения бинарных (и многокомпонентных) аморфных металлических сплавов определяют наличие в структуре металлических нанокластеров с металлическим и ковалентным характером межатомных связей и наномасштабными размерами (2–3 координационные сферы, т.е. менее 10 нм).

Для большинства аморфных систем типа металл–металл и особенно типа металл–металлоид нанокластерная модель дает корректное описание структуры. При этом бинарные сплавы различного состава зачастую рассматриваются как «двухфазная смесь» плотноупакованных областей чистого металла и областей со структурой плотной упаковки, свойственной базовому металлическому нанокластеру. В более сложных случаях (например, для многокомпонентных систем) используются поликластерные модели [12], в которых аморфная матрица образована несколькими типами нанокластеров, каждый из которых локально упорядочен и отделен от соседей межкластерными границами, представляющими собой плоские дефекты и состоящими из двумерных монослоев с несовершенным локальным упорядочением атомов.

Перейдем к краткому изложению иного подхода к описанию структуры аморфного состояния — к псевдокристаллической модели. Со всей определенностью можно сказать, что дефектный кристалл, содержащий дислокации, даже если их плотность превышает 10^{12} см^{-2} , не адекватен структуре металлического стекла [13]. Иное дело, если такими дефектами являются дисклинации. Регулярное заполнение кристалла этими дефектами способно перевести кристалл в структурное состояние, близкое к аморфному. Из теории дисклинаций [14] следует, что дислокации вызывают лишь картаново кручение в кристалле, не изменяя его метрики. Поэтому кристалл рассматривается в евклидовом пространстве, а дислокации являются линейными дефектами его структуры. Если же кристалл содержит дисклинации, то последние коренным образом изменяют его метрику, т.е. его следует рассматривать как кристалл в пространстве, которое обладает кривизной Римана–Кристоффеля как функции тензора плотности дисклинаций, причем дисклинации являются линейными дефектами такой структуры.

Подобное построение моделей структуры аморфных сплавов из политипов в искривленном пространстве получило широкое распространение и используется в основном для расчета электронных свойств. Так, например, показано [15], что плотноупакованные некристаллические структуры можно получить отображением политипических фигур из искривленного пространства в евклидово. Такое отображение достигается введением сетки дисклинационных линий, обращающих в нуль кривизну пространства. В качестве примера были рассмотрены [15] структуры, порождаемые отображением политипа $\{3, 3, 5\}$ на трехмерной сфере в евклидово пространство. Полученные при этом структуры можно классифицировать по типу сетки дисклинационных линий. Применительно к металлическим стеклам, полученным закалкой из расплава, дисклинационная модель маловероятна, поскольку остается непонятным, каким образом в процессе сверхскоростного охлаждения жидкой фазы образуются кристаллы с очень высокой плотностью дисклинаций. По-видимому, дисклинационные представления приемлемы для описания аморфного состояния, возникающего вследствие больших пластических деформаций кристаллических интерметаллидов [16].

Хотя ансамбль хаотически ориентированных микрокристаллов или нанокристаллов не имеет трансляционной симметрии на больших расстояниях, было показано [13], что его функция радиального распределения в принципе отличается от аналогичной характеристики аморфного состояния. Неприемлимость микрокристаллической модели отражает фундаментальное отличие в характере топологического ближнего порядка аморфных и кристаллических фаз: политетраэдрического в первом случае и кристаллического (с элементами трансляционной симметрии) во втором. Вместе с тем микрокристаллические подходы к описанию аморфного состояния оказались очень живучи. Это связано в первую очередь с тем, что рентгенограммы нанокристаллических объектов весьма схожи с рентгенограммами аморфных сплавов. Появился даже термин «рентгеноаморфное состояние», т.е. состояние, воспринимаемое нами как аморфное на рентгеноструктурном уровне, но на самом деле микроскристаллическое или нанокристаллическое. Дополнительные подтверждения этой модели были получены с помощью электронномикроскопических экспериментов (правда, далеко не всегда корректных) в режиме прямого разрешения атомной структуры. Существенные методические трудности, возникающие при визуализации кристаллографических плоскостей и отдельных атомов за счет формирования электронномикроскопического фазового контраста, удается преодолеть лишь путем применения очень тонких (порядка 1–5 нм) объектов и путем проведения параллельных компьютерных расчетов формирующихся изображений при идентичных условиях рассеяния электронов [17]. На рис. 3.2 представлено изображение атомной структуры металлического стекла $\text{Fe}_{74}\text{V}_{26}$ в режиме прямого разрешения [18]. По мнению автора [18], структуру этого сплава можно

описать с помощью ансамбля нанокристаллов размером около 1 нм. Позднее появились и другие работы, авторы которых описывают структуру металлических стекол либо с помощью нанокристаллов, либо с помощью нанористаллов, расположенных в жидкоподобной аморфной матрице [19].

Здесь следует сделать еще одно важное отступление и сказать о том, что картина, сложившаяся при описании структуры металлических стекол, удивительным образом напоминает ситуацию, сложившуюся при описании структуры ближнего атомного порядка в некоторых упорядочивающихся твердых растворах. Укажем в качестве примера на хорошо известное из литературы так называемое *K*-состояние в сплавах Fe–Al, Ni–Mo и Ni–Cr, где наблюдающиеся аномалии ближнего порядка удалось объяснить только в рамках структурной модели локального дальнего порядка: ансамбля стабильных микродоменов (точнее, нанодоменов) дальнего порядка, расположенных в неупорядоченной кристаллической матрице [20]. Другой тип ближнего атомного порядка — это однородный дальний порядок по всему кристаллу с очень малым (наномасштабным) размером доменов и соответственно очень высокой объемной плотностью антифазных границ [5], что, очевидно, является полной аналогией нанокристаллической модели аморфного состояния.

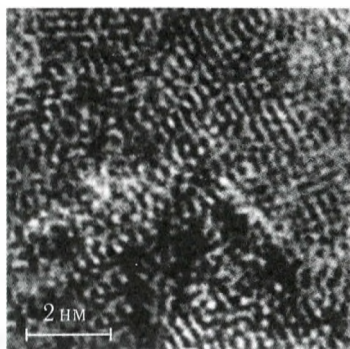


Рис. 3.2. Электронномикроскопическое изображение атомной структуры сплава $\text{Fe}_{74}\text{V}_{26}$ в режиме прямого разрешения

3.1.2. Критерий перехода от аморфного состояния к нанокристаллическому. Существует, безусловно, чисто методологический аспект анализа субмикроскопической структуры аморфного состояния. Он связан, прежде всего, с существующей в научной литературе путаницей в понятиях «нанокристалл» и «кластер» (точнее, «нанокластер»). Нанокластеры, как мы писали выше, являются неотъемлемыми структурными элементами жидкоподобной модели структуры металлических стекол. Их размер может быть соизмерим с размером нанокристаллов, привлекаемых для описания структуры металлических стекол в рамках квазикристаллической модели. Но существует принципиальное различие: нанокристаллы всегда характеризуются трансляционными элементами симметрии. Нанокластеры, как правило, их не имеют и генетически определяют некристаллическую симметрию аморфного состояния. Возникает и другой методологический вопрос: до каких пор можно снижать размер нанокристаллов при описании с их помощью структуры атомного ансамбля?

По нашему мнению, имеется четкий критерий, определяющий нижний предел протяженности нанокристалла (верхний предел, как известно, равен 100 нм [введение: 4]).

По мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда снижение размера кристалла будет приводить к потере некоторых элементов симметрии. Этот критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, и следует считать нижним пределом размера нанокристалла. Например, если кристалл имеет широко распространенную в природе ОЦК-или ГЦК-решетку, то несложно показать, что критический размер в рамках нашего подхода равен трем координационным сферам. Например, для α -Fe критический размер нанокристалла составляет около 0,5 нм, для Ni — около 0,6 нм и т. д. В том, что предлагаемый критерий корректен, можно убедиться с помощью рис. 3.3, на котором приведено высокоразрешающее электронномикроскопическое изображение нанокристалл размером 1,5 нм, которое получено Д. В. Штанским [21].

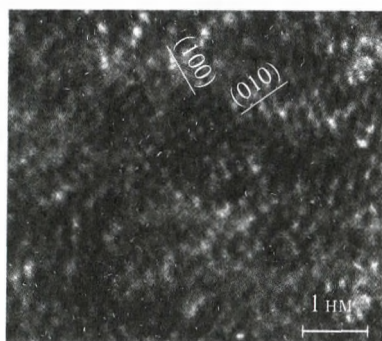


Рис. 3.3. Нанокристалл размером 1,5 нм в пленке Ti-Al-B-N

В рамках нанокристаллической модели строения металлических стекол нанокристаллы являются структурными элементами, заполняющими весь объем твердого тела (аморфное состояние по существу идентично нанокристаллическому) или заполняющими только его часть наряду с жидкоподобным состоянием. Последнее структурное состояние является как бы двухфазным и представляет, с нашей точки зрения, особый интерес.

Выше мы постоянно акцентировали внимание читателя на различиях между аморфным и нанокристаллическим состояниями твердого тела. Однако между ними существуют и важные сходства. Остановимся ниже на двух наиболее, с нашей точки зрения, существенных обстоятельствах, сближающих аморфные и нанокристаллические материалы.

Отсутствие у аморфных металлических материалов дальнего порядка в расположении атомов, казалось бы, исключает существование анизотропии каких-либо физических свойств. Отметим, что на отсутствие анизотропии свойств аморфных сплавов ошибочно указывает последнее издание «Физической энциклопедии» [2, т. 1]. На самом же деле в микрообъемах аморфных ферромагнетиков наблюдаются магнитная анизотропия и связанное с ней упорядоченное расположение векторов спонтанной намагниченности, которые надежно установлены экспериментально [22]. Первоначально дальний магнитный порядок в атомно-неупорядоченной среде приписывался существованию в структуре неких нанокристаллических областей. Это было связано с тем, что ферромагнетизм не мыслился без кристаллической решетки. Однако в 60-х годах прошлого столетия А. И. Губанов теоретически обосновал возможность существования аморфных ферромагнетиков [23], что в дальнейшем нашло неопровержимое экспериментальное подтверждение. Полная физическая картина макроскопической анизотропии магнитных свойств пока не установлена. Эксперименты показывают, что основной вклад в магнитную анизотропию аморфных ферромагнетиков вносят магнитно-упругая анизотропия и анизотропия упорядоченных по ориентации атомных пар (так называемое «направленное упорядочение»). Поскольку наиболее интенсивно в настоящее время разрабатываются новые способы практического использования аморфных и аморфно-нанокристаллических сплавов, связанные с их уникальными магнитными свойствами, природа ферромагнетизма неупорядоченных и низкоразмерных систем остается очень актуальной.

Способность к перемагничиванию ферромагнетиков (и, следовательно, высокая магнитная проницаемость) в значительной степени определяется структурным торможением движущейся доменной границы (стенки Блоха). В аморфных сплавах это торможение весьма незначительно и определяется главным образом вышеупомянутыми эффектами локальной магнитной анизотропии. Поскольку размер ферромагнитных нанокристаллов существенно меньше толщины стенки Блоха, равной 100–200 нм, торможение движущейся стенки Блоха также невелико и наблюдается существенное возрастание магнитной проницаемости ферромагнитных материалов по мере снижения в них размера зерна в нанометрическом диапазоне [24].

Таким образом, аморфные и нанокристаллические ферромагнетики, в принципе, являются высокопроницаемыми материалами. Введение в аморфную матрицу нанокристаллов, способных снизить эффект локальной магнитной анизотропии и константы магнитострикции двухфазной системы, приводит к дополнительному повышению магнитной проницаемости и без того высокопроницаемых аморфных ферромагнетиков. На этом принципе основано создание в последние годы нового поколения магнитномягких аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа — Файнмет, Наноперм и Термоперм [25], уникальные

магнитные свойства которых превосходят таковые для аморфных ферромагнетиков.

Еще одна общая черта аморфных и нанокристаллических сплавов — единый механизм пластической деформации, реализующийся при приложении внешней нагрузки. Как известно, процесс пластической деформации кристаллов осуществляется путем зарождения, взаимодействия и аннигиляции дислокаций. При малом размере кристалла наличие сил изображения, связанных с упругими полями напряжений у дислокаций, приводит к тому, что введение дислокаций в кристалл становится энергетически невыгодным. В результате этого процесс пластического течения нанокристаллов имеет недислокационную природу [26]. Отметим, что именно поэтому нанокристаллы демонстрируют аномальное падение деформирующего напряжения по мере снижения размера зерна в нанокристаллическом диапазоне [введение: 5]. Аналогичная ситуация реализуется в металлических стеклах: отсутствие трансляционной симметрии исключает существование обычных дислокаций, и пластическая деформация также имеет недислокационную природу. Опуская детали, можно констатировать, что пластическое течение нанокристаллических и аморфных твердых тел имеет общую природу и, как следствие этого, общую картину механического поведения.

3.2. Основные закономерности кристаллизации

3.2.1. Термодинамика кристаллизации. Обычная кристаллизация АМС рассматривается как твердофазное превращение, подчиняющееся классической термодинамике кристаллизации переохлажденной жидкости (рис. 3.4). Изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS , свободной энергии ΔG при кристаллизации АМС [введение: 16] равны:

$$\begin{aligned}\Delta H^{K-ам}(T) &= -\Delta H_{пл} + \int_T^{T_{пл}} (C_p^{ам} - C_p^K) dT, \\ \Delta S^{K-ам}(T) &= -\frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_T^{T_{пл}} \left(\frac{C_p^{ам} - C_p^K}{T} \right) dT, \\ \Delta G^{K-ам} &= \Delta H^{K-ам}(T) - T \Delta S^{K-ам}(T),\end{aligned}\tag{3.3}$$

где $\Delta H_{пл}$ — разность энтальпий аморфного и кристаллического состояний при температуре плавления $T_{пл}$, $C_p^{ам}$ и C_p^K — удельные (или молярные) теплоемкости аморфной и кристаллической фаз соответственно. Аналогичные (3.3) термодинамические параметры $\Delta H^{н-ам}(T)$, $\Delta S^{н-ам}(T)$, $\Delta G^{н-ам}$ могут быть определены [введение: 16, 27] для превращения из аморфного в нанокристаллическое



Рис. 3.4. Схематичное изображение диаграммы «температура–время–превращение» для процесса образования кристаллов в переохлажденном расплаве; 1 — закалка с образованием аморфного состояния, 2 — изотермический отжиг аморфного состояния, 3 — медленный нагрев аморфного состояния, ведущий к кристаллизации при температуре T_k

состояние:

$$\begin{aligned}\Delta H^{н-ам}(T) &= -\Delta H_{пл}(T_k) + \int_T^{T_{пл}} (C_p^{н} - C_p^{ам}) dT, \\ \Delta S^{н-ам}(T) &= -\Delta S_0^{н-ам} + \int_T^{T_{пл}} \left(\frac{C_p^{н} - C_p^{ам}}{T} \right) dT, \\ \Delta G^{н-ам} &= \Delta H^{н-ам}(T) - T \Delta S^{н-ам}(T).\end{aligned}\tag{3.4}$$

Здесь $\Delta H_{пл}(T_k)$ — разность энтальпий аморфного и нанокристаллического состояний при температуре кристаллизации T_k . Величина разности энтальпий может быть измерена калориметрически. $\Delta S^{н-ам}$ — разность энтропий нанокристаллического и аморфного состояний при 0 К, которая может быть оценена по концентрациям свободного объема в двух состояниях [28]. $C_p^{н}$ — теплоемкость нанокристаллического состояния.

Процессы кристаллизации и нанокристаллизации имеют существенные термодинамические различия. Для процесса кристаллизации изменение энтропии отрицательно $\Delta S < 0$. При этом, с повышением температуры величина ΔS уменьшается, а ΔG — увеличивается. Для нанокристаллизации $\Delta S > 0$, т. е. энтропия увеличивается. С повышением температуры ΔS и ΔH увеличиваются, а ΔG при данном размере зерна — уменьшается.

3.2.2. Механизмы кристаллизации. Существуют четыре механизма кристаллизации [27].

1. *Полиморфная кристаллизация*, при которой продукты превращения имеют тот же состав, что и аморфная матрица. Данная кристаллизация может иметь место только в районе чистых элементов или соединений на равновесных диаграммах состояний и осуществляется путем одиночных «прыжков» атомов через фронт кристаллизации, т. е. по бездиффузионному механизму. Форма кристаллов определяется анизотропией скорости роста в различных кристаллографических направлениях. Поскольку аморфные сплавы, как правило, соответствуют эвтектическим составам, для которых характерно заметное различие состава кристаллических фаз и аморфной матрицы этот тип кристаллизации встречается сравнительно редко и наблюдается при образовании метастабильных кристаллических фаз, которые далее переходят в равновесные с заметным перераспределением по концентрациям.

2. *Эвтектическая кристаллизация*, при которой аморфная матрица кристаллизуется с одновременным образованием двух фаз, находящихся в тесной структурной взаимосвязи. В этом случае имеет место перераспределение компонентов на фронте кристаллизации, но в ряде случаев такое перераспределение не является достаточно полным. Хотя превращение происходит в твердом теле, формирующиеся колонии принято называть эвтектиками, а не эвтектоидами, поскольку аморфная матрица являет собой переохлажденную жидкость. На рис. 3.5 в качестве примера показаны гомогенно распределенные в аморфной матрице эвтектические колонии α -железа и борида Fe_3B в закаленном из расплава сплаве Fe-Cr-B . Структурные составляющие эвтектики представляют собой очень тонкие (не более 10 нм по толщине) чередующиеся пластинки, находящиеся в строгом ориентационном соотношении. Поскольку растворимость бора в α -железе крайне мала, колебания в концентрации бора между структурными составляющими эвтектики превышают 30 % (ат.).

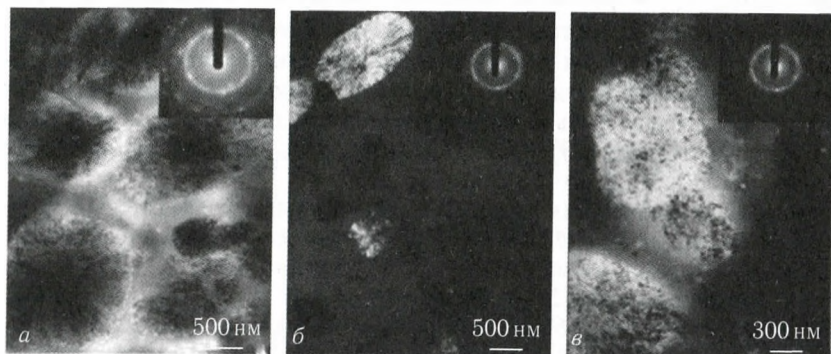


Рис. 3.5. Эвтектические колонии $\text{Fe}(\text{Cr})-(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$, расположенные в аморфной матрице сплава $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$; просвечивающая электронная микроскопия, а — светлое поле, б, в — темное поле



Рис. 3.6. Концентрационный профиль, возникающий при наличии первичного кристалла. C_0 — средняя концентрация в аморфной фазе, C_α — в твердой фазе, C_{eq} — в жидкой фазе

3. *Первичная кристаллизация*, при которой вначале образуются кристаллы, имеющие состав, отличающийся от состава аморфной матрицы (рис. 3.6). Скорость роста этих кристаллов контролируется диффузией одного или нескольких компонентов в исходной структуре. После обогащения аморфной матрицы этими компонентами в ней происходит полиморфная или эвтектическая кристаллизация с образованием других или тех же самых кристаллических фаз. Этот механизм кристаллизации характерен для сплавов доэвтектического или заэвтектического состава, а также для сплавов, состав которых несколько отличается от состава полиморфно кристаллизующего сплава. Первичные кристаллы растут, как правило, в форме дендритов (рис. 3.7), причем формирование характерных дендритных осей существенно зависит от скорости нагрева и температуры отжига аморфного сплава. Измерение изотермических скоростей роста первичных кристаллов используется для оценки скоростей диффузии атомов металлоида в аморфных сплавах.



Рис. 3.7. Дендритный рост первичных кристаллов α -Fe в аморфном сплаве Fe-B

4. *Кристаллизация предварительно расслоившейся аморфной матрицы*, которая происходит как бы в два этапа. Если аморфная матрица склонна к расслоению уже до кристаллизации, то сформировавшиеся аморфные «фазы» кристаллизуются независимо и даже при разных температурах. Процессы расслоения в рамках аморфного состояния еще недостаточны ясны, поэтому понятия об аморфной «фазе» и, соответственно, о специфике ее поведения при переходе в кристаллическое состояние в настоящее время довольно расплывчаты.

Так или иначе, вне зависимости от конкретного механизма кристаллизации мы имеем возможность при оптимальных условиях обработки формировать аморфно-кристаллическую смесь и анализировать ее механическое поведение в зависимости от объемной доли, типа и морфологии кристаллических фаз, располагающихся в аморфной матрице.

Важным является вывод о том, что первой фазой, образующейся в аморфной матрице при нагреве, является именно та фаза, которая образуется первой при медленном охлаждении расплава. Это означает, что в аморфной матрице содержится большое число зародышей кристаллической фазы, унаследованных из жидкости. Вполне возможно, что такой зародыш — это кластер, тем или иным способом вписанный в структуру аморфного сплава или даже внутренне присущий элемент этой структуры.

3.2.3. Кинетика кристаллизации. Кинетика кристаллизации аморфных сплавов является результатом действия термодинамических факторов и кинетических параметров [29]. Кинетика данного процесса зависит от множества параметров, а именно от способа кристаллизации, числа «вмороженных» центров кристаллизации, энергии активации диффузии, от движущей силы — разности свободных энергий аморфной и возможной кристаллической фаз. Более того, на характер кристаллизации влияет качество поверхности, действие внешних факторов (облучение, давление, деформация).

Для строгого описания кристаллизации необходимо знать кинетическое уравнение каждого элементарного процесса, происходящего при этом: зарождение кристаллов новой фазы, диффузия, рост зародышей, их коагуляция и др. Математическое описание различных стадий кристаллизации во времени и при изменении температуры с учетом вклада каждого из этих элементарных процессов затруднено.

При изучении фазовых превращений в аморфных сплавах пользуются уравнением Киссенджера или Джонсона–Мейла–Аврами [30–32].

В первом случае при постоянной скорости нагрева скорость кристаллизации описывается уравнением первого порядка:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_T = k(1 - x), \quad (3.5)$$

где x — доля материала, закристаллизованного за время τ при температуре T , k — константа скорости. Ее можно определить как $k = A \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right]$, где E — энергия активации, R — газовая постоянная. Если температура изменяется во времени, скорость реакции описывается уравнением вида

$$\frac{dx}{d\tau} = \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\tau \frac{dT}{d\tau}. \quad (3.6)$$

Поскольку при фиксированном времени постоянно и число зародышей, и положение компонентов в системе, то $(\partial x / \partial T)_\tau = 0$ и, комбинируя

(3.5) и (3.6), получим уравнение, которое применимо для любых температур:

$$\frac{dx}{d\tau} = A(1-x) \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right]. \quad (3.7)$$

Дифференцируя (3.7) по времени имеем

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{dx}{d\tau} \right) = \left[\left(\frac{\Delta E}{RT^2} \right) \left(\frac{dT}{d\tau} \right) - A \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right) \right] \left(\frac{dx}{d\tau} \right). \quad (3.8)$$

В самом начале процесса кристаллизации скорость процесса близка к нулю, в точке максимума экзотермического пика на кривых ДТА скорость максимальна и, следовательно, при этих температурах $dx/d\tau = 0$ и

$$A \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT_{пл}} \right) = \frac{\Delta E}{RT_{пл}^2} \left(\frac{dT}{d\tau} \right), \quad (3.9)$$

где $T_{пл}$ — температура, соответствующая либо максимуму пика, либо началу превращения. Обозначая скорость нагрева $dT/d\tau = \beta$, получим

$$-\left(\frac{\Delta E}{R} \right) \left(\frac{1}{T_{пл}} \right) = \ln \left(\frac{\beta}{T_{пл}^2} \right) + \text{const}. \quad (3.10)$$

По углу наклона прямой в координатах $\ln \left(\frac{\beta}{T_{пл}^2} \right) - \frac{1}{T_{пл}}$ можно определить энергию активации процесса кристаллизации ΔE и предэкспоненциальный множитель A .

В случае изотермической выдержки доля закристаллизовавшегося материала может быть представлена классическим уравнением Джонсона–Мейла–Аврами:

$$x(\tau) = 1 - \exp[-b\tau^n], \quad (3.11)$$

где $x(\tau)$ — объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся за время τ , b — константа скорости, n — показатель степени, по величине которого можно судить о механизме процесса. Согласно Кристиану каждой стадии кристаллизации соответствует определенное значение n [33]. Это интерпретировано следующим образом. При кристаллизации аморфных сплавов n может изменяться от 1,5 до 4. Если $n = 1 + 0,5$, то рост зерен контролируется диффузией, зародышеобразования нет; при $n = 2,5 + 0,5$ идет зародышеобразование с постоянно увеличивающейся скоростью зародышеобразования; значение $n = 3,5-4$ свидетельствует, что скорость кристаллизации контролируется скоростью роста кристаллов при постоянной скорости образования центров кристаллизации, либо соответствует эвтектическому распаду [34].

Зависимость константы скорости b от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$b = b_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (3.12)$$

где b_0 — предэкспоненциальный множитель, ΔE — энергия активации, R — газовая постоянная.

Значение температуры кристаллизации $T_{кр}$ не является строго определенным — превращение может осуществляться, хотя и медленно, в процессе изотермической выдержки при температуре на несколько градусов (для чистых аморфных металлов) или десятков градусов (для аморфных сплавов) ниже значения, принятого за $T_{кр}$. Под температурой кристаллизации $T_{кр}$ обычно подразумевается температура, при которой превращение происходит с заметной скоростью (10^{-3} – 10^{-1} объема образца в минуту).

Энергия активации E_a и скрытая теплота превращения Q играют основную роль в кинетике кристаллизации аморфных пленок. Закономерность однозначна: чем чище образец, тем меньше значения $T_{кр}$, E_a и больше значения Q [35, 36]. Стабильность аморфных сплавов оказывается тем больше, чем меньше термодинамический стимул и выше кинетический барьер их распада (меньше теплота и выше энергия активации кристаллизации). Энергия активации процесса кристаллизации, как показали эксперименты, изменяется в очень широких пределах: от 40 до 400 кДж/моль [глава 2: 1].

Значение $T_{кр}$ составляет 13–23 К для аморфных пленок чистых металлов толщиной $D > 20$ нм и может достигать несколько сот градусов для аморфных сплавов. Для большинства стекол $T_{кр}$ находится в интервале (0,4–0,65) $T_{пл}$ при обычных скоростях нагрева, используемых при ДСК-исследованиях, равных 10–100 К/с (здесь $T_{пл}$ — равновесная температура плавления кристаллического сплава). Абсолютные значения интервала к настоящему времени составляют 400–1500 К (для аморфных сплавов на основе тугоплавких металлов).

Кристаллизация аморфных металлов и сплавов при нагреве осуществляется путем образования кристаллических зародышей в аморфной матрице и последующего их роста. Длительная дискуссия развернулась по поводу кинетики зарождения кристаллических фаз. Ведутся споры об относительной роли истинного зарождения в аморфной матрице и атермического роста предвыделений или замороженных зародышей. Дополнительные трудности интерпретации связаны с измерениями скоростей зарождения. Объемная плотность центров кристаллизации в зависимости от времени может быть рассчитана непосредственно из микрофотографий. Скорость зарождения должна быть получена на основе измерения скорости роста и общей кинетики превращения. В первом случае возможно совершить серьезную ошибку, если не сделать надежной оценки влияния малого сечения тонкой фольги. Кроме того, в обоих случаях результаты некорректны на ранних стадиях кристаллизации, когда количество и размеры кристаллов малы.

Во многих случаях зарождение происходит гомогенно и скорость зарождения приблизительно постоянна во времени при данной температуре. Однако гомогенное зародышеобразование — это лишь одна

из возможностей, на которую очень часто налагаются гетерогенное зародышеобразование, атермическое зарождение и даже зародышеобразование, обусловленное «вмороженными» центрами кристаллизации [37]. Поверхности или межфазные границы могут катализировать зарождение центров, так как новая кристаллическая фаза заменяет часть поверхности, уменьшая полную поверхностную энергию. Однако гетерогенное зарождение на поверхности и межфазных границах в аморфных сплавах не имеет такого распространения, как при превращениях в кристаллических твердых телах. «Вмороженные» центры достаточно велики, чтобы быть центрами кристаллизации при типичных температурах отжига. Они не всегда обладают правильной структурой, и лишь после некоторой перестройки, требующей определенного времени, становятся эффективными центрами кристаллизации. При высоких температурах эти центры растворяются во время отжига.

3.2.4. Стадии кристаллизации. Кристаллизация аморфных сплавов является, как правило, сложным процессом, проходящим в несколько стадий, включающих появление тех или иных промежуточных метастабильных кристаллических фаз. На основе данных для различных аморфных сплавов его можно представить в следующем виде: сначала в аморфной фазе выделяется высокодисперсная метастабильная фаза $MS - I$, затем такая смешанная структура постепенно, минуя промежуточные фазы, переходит в кристаллическую метастабильную фазу $MS - N$, которая превращается при высоких температурах в стабильную равновесную структуру.

В табл. 3.1 представлены последовательности превращений при нагреве некоторых аморфных сплавов по вышеуказанной схеме, за исключением сплава $Fe_{90}Zr_{10}$, в котором происходит фазовое расслоение.

Систематизируя данные о начальных стадиях кристаллизации, фазовых превращений, протекающих при распаде аморфного состояния можно заключить, что структура, фазовый состав, морфология кристаллических фаз, образующихся при отжиге аморфных сплавов, существенно зависят от условий получения, предварительной термической обработки, соотношения химических элементов исследуемого сплава. Сложный характер кристаллизации может быть установлен методом калориметрии, выявляющим несколько четко различаемых экзотермических пиков [43]. Суммарная теплота кристаллизации составляет обычно $\sim 40\%$ от теплоты плавления сплава; остальная часть энтальпии соответствует теплу, выделившемуся из образца во время закалки расплава, поскольку теплоемкость последнего намного выше.

Зачастую на ДСК — кривой стекла, имеются два кристаллизационных пика [40, 44] (рис. 3.8). Такая ситуация не является необычной: отдельные пики, если они наблюдаются, всегда расположены недалеко друг от друга. Двойной кристаллизационный пик может быть обусловлен начальной первичной кристаллизацией, во время которой оставшаяся аморфная матрица меняет свой состав и затем кристаллизу-

Таблица 3.1. Изменение фазового состава некоторых аморфных сплавов после отжига

$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ [38]	$\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [39]	$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ [40]	$\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$ [41]	$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ [42]
A	A	A	A	A
$\alpha\text{-Fe} + \text{A}$	A-2	$\text{A} + \alpha\text{-Fe} +$ $+\alpha\text{-Co} + \beta\text{-Co}$	$\text{A} + \text{Pd} + \gamma\text{-}$ (Pd-Cu)	$\alpha'\text{-Fe(Zr)} +$ $+\alpha''\text{-Fe(Zr)}$
$\alpha\text{-Fe} +$ $+\text{Fe}_3\text{B}^T + \text{A}$	A + ГЦК Co	$\alpha\text{-Fe} + \alpha\text{-Co} +$ $+\beta\text{-Co} + \text{Fe}_2\text{B} +$ $+\text{Fe}_3\text{B} + \text{CoB}$	$\text{Pd} + \text{Pd}_5\text{Si} +$ $+\text{Pd}_9\text{Si}_2 + \gamma\text{-}$ (Pd-Cu)	$\alpha\text{-Fe} +$ $+\text{Fe}_3\text{Zr}$
$\alpha\text{-Fe} +$ $+\text{Fe}_3\text{B}^T$	ГЦК Co + $+\text{Co}_3\text{B} + \text{Fe}_5\text{Si}_3$			
$\alpha\text{-Fe} +$ $+\text{Fe}_3\text{B}^T +$ $+\text{Fe}_3\text{B}^0$	ГЦК Co + $+\text{Co}_3\text{B} + \text{ГПУ Co}$			
$\alpha\text{-Fe} +$ $+\text{Fe}_3\text{B}^T +$ $+\text{Fe}_3\text{B}^0 +$ $+\text{Fe}_2\text{B}$	ГЦК Co + $+\text{ГПУ Co} +$ $+\text{Co}_3\text{B} +$ $+\text{Co}_2\text{B} + \text{Fe}_5\text{Si}_3$			
$\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$	ГПУ Co + $\text{Co}_2\text{Si} +$ $+\text{Co}_2\text{B} + \text{Fe}_5\text{Si}_3$			

Примечание. Fe_3B^T — метастабильная фаза с ОЦК решеткой, Fe_3B^0 — метастабильная фаза с орторомбической решеткой; A-2 — дополнительный диффузный максимум на рентгенограммах аморфного сплава; $\alpha'\text{-Fe(Zr)}$ и $\alpha''\text{-Fe(Zr)}$ — твердые растворы Zr в Fe с кубической и слабо тетрагональной решетками соответственно, при изотермическом отжиге.

ется при более высокой температуре с образованием другой фазы, или же, в принципе, может быть связан с кристаллизацией без изменения состава с последующим кристаллическим полиморфным превращением (но ни одного такого случая пока однозначно не установлено). Температура первого кристаллизационного пика зависит не только от скорости

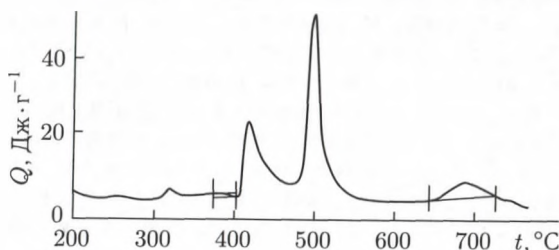


Рис. 3.8. Кривая ДСК, полученная при нагреве аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$

нагрева, но и от свободного объема в стеклах. При многостадийном процессе первый пик, соответствующий кристаллизации аморфной фазы в метастабильную кристаллическую, может быть меньше, чем последующие пики в результате развития в дальнейшем процессов рекристаллизации и фазовых превращений. Присутствие в аморфном сплаве небольшого количества растворенного кислорода также способствует переходу от одностадийной к двухстадийной кристаллизации, поэтому при анализе информации, полученной с помощью ДСК, следует иметь в виду возможную роль примесей.

3.2.5. Размер продуктов кристаллизации. В последнее время одновременно с наступлением эры нанотехнологий и наноматериалов в литературе появился не совсем корректный термин «нанокристаллизация» [45]. Как правило, в него вкладывают тот смысл, что продукты кристаллизации имеют наномасштабные размеры. Но ведь эту стадию кристаллизации проходят фактически все аморфные сплавы, если, конечно, критический размер зародыша кристаллической фазы не превышает 100 нм, что бывает крайне редко! По-видимому, под термином «нанокристаллизация» надо понимать явление, когда продукты распада аморфной матрицы имеют очень малые размеры в относительно широком температурно-временном интервале и их коалесценция по каким-то причинам затруднена или полностью заблокирована.

Превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое состояние при нагреве может рассматриваться как распад аморфной фазы на внутрикристаллитную и зернограничную составляющие. Тогда молярная избыточная энергия зернограничной фазы ΔE_r относительно совершенного кристаллического состояния может быть представлена в виде [введение: 16]

$$\Delta E_r = \frac{\Delta H_{\text{н-ам}}(T) - \Delta H_{\text{к-ам}}(T)}{x}, \quad (3.13)$$

где $\Delta H_{\text{н-ам}}(T)$ и $\Delta H_{\text{к-ам}}(T)$ — изменения энтальпии нанокристаллизации и кристаллизации аморфной фазы, измеряемые методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Типы и морфологии продуктов нанокристаллизации определяются механизмом кристаллизации, тесно связанным с химическими составами и термодинамическими характеристиками образующихся кристаллических фаз [введение: 16]. На размер зерен нанокристаллической структуры, формирующейся при кристаллизации аморфного сплава, сильно влияют условия термообработки и химический состав металлического стекла. При изотермическом отжиге одним из наиболее важных факторов, определяющих размер зерна, является температура отжига. Время отжига обычно определяется временем завершения превращения аморфной фазы в нанокристаллическую. С увеличением температуры отжига средний размер зерен наноструктуры, как правило, возрастает, что было обнаружено для систем Ni–P [46], Fe–Co–Zr [47],

Fe-Ni-P-B [48], Si [49] и др. Однако в некоторых сплавах наблюдается противоположная тенденция: размер нанокристаллов уменьшается с повышением температуры изотермического отжига, например для систем Co-Zr [50] и Fe-B [51]. В системе Fe-Si-B [52] размер зерен уменьшается с увеличением температуры в диапазоне 450–500 °С, достигает минимального значения около 25 нм примерно при 500 °С и значительно возрастает при дальнейшем повышении температуры отжига. Для полиморфной нанокристаллизации металлического стекла NiZr_2 средний размер зерен образующейся наноструктуры был постоянен в широком интервале температур отжига [52]. На рис. 3.9 приведены зависимости размера зерен нанокристаллической фазы от температуры термообработки для различных систем сплавов [введение: 16]. Видно, что минимальный размер зерен достигается в ходе термообработки при температуре, близкой к $0,5T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления сплава. Этот факт, по-видимому, обусловлен механизмом нанокристаллизации.

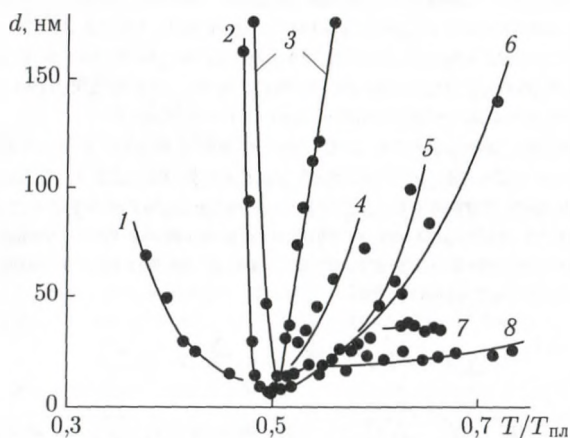


Рис. 3.9. Зависимость среднего размера нанокристаллов от температуры отжига, нормированной на соответствующую температуру плавления $T_{\text{пл}}$, для процесса кристаллизации различных систем металлических стекол: 1 — Fe-B; 2 — Co-Zr; 3 — Fe-Si-B; 4 — Ni-P; 5 — Si; 6 — Fe-Co-Zr; 7 — Pd-Cu-Si; 8 — Fe-Ni-P-B

К настоящему времени имеется небольшое число экспериментальных данных по влиянию легирующих элементов на размер зерен нанокристаллической фазы, образующихся при кристаллизации металлических стекол. Найдено, в частности, что добавки С и Si в аморфных сплавах на основе Fe увеличивают диффузионную подвижность металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации [53]. Эти добавки также могут уменьшить концентрацию зародышей и способствовать тем самым образованию

структуры с более крупным размером зерна. Введение добавок Cu или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α -Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию, таких как Nb, Zr или Mo, приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры [54]. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe [55].

Установлено, что на размер зерен нанокристаллической фазы оказывает влияние содержание кислорода в металлическом стекле. Аморфные сплавы на основе Zr при получении методом спиннингования расплава сильно поглощают кислород. Наблюдалось образование метастабильных соединений, стабилизированных кислородом, в процессе первичной кристаллизации сплавов на основе Zr [54]. Предполагается, что наличие кислорода приводит к уменьшению межфазной энергии, а также к понижению примерно на порядок скорости роста кристаллов в аморфной матрице при содержании 1 % кислорода и к формированию, следовательно, очень дисперсной структуры [54].

Средний размер нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, а также характер их распределения по размерам могут сильно различаться в зависимости от условий отжига. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (импульсный отжиг) приводит к формированию очень дисперсных наноструктур по сравнению с обычным отжигом в печи. Для металлического стекла Fe-Cu-Si-B [56] импульсный отжиг приводит к формированию нанокристаллитов α -Fe(Si) со средним размером около 20 нм, в то время как при обычном отжиге образуются нанокристаллы размером 80 нм. В металлических стеклах на основе Fe-Nb и Fe-Zr кристаллизация под действием импульсного отжига приводит к образованию нанокристаллов размером 8–20 нм, что намного меньше, чем при обычном отжиге [57].

Влияние начальной структуры аморфного состояния на размер зерна нанокристаллической фазы был исследован на металлических стеклах Fe-B-Si [введение: 16]. Были приготовлены четыре образца, полученных методом спиннингования с различными скоростями закалки за счет варьирования скорости вращения закалочного диска-холодильника. Было обнаружено, что с уменьшением линейной скорости вращения диска (т.е. с уменьшением скорости вращения закалки) с 41,5 до 17,0 м/с минимальный размер продуктов кристаллизации увеличился с 25 до 70 нм при той же морфологии и кристаллической структуре (твердый раствор Fe(Si) и борид Fe₃B). Увеличение скорости закалки приводит к повышению «степени аморфности», т.е. степени беспорядка, которая, по-видимому, способствует уменьшению размера продуктов кристаллизации.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что минимально возможный размер нанокристаллов составляет при полиморфной и эвтектической нанокристаллизации несколько нанометров, а при первич-

ной кристаллизации он значительно больше (15–30 нм). Для конкретного варианта кристаллизации минимальный размер зерна не зависит от числа элементов в сплаве. Разные значения размеров нанокристаллов для разных вариантов кристаллизации свидетельствуют о том, что предельный размер определяется механизмом зарождения и структурой межфазной границы, а также структурой аморфной матрицы.

3.2.6. Поверхностная кристаллизация. Поверхностная кристаллизация представляет особую форму кристаллизации аморфных сплавов, полученных методом закалки из расплава. В этом случае нанокристаллическая фаза образуется, как известно, прежде всего, в поверхностных слоях быстрозакаленной аморфной ленты. Для этого процесса характерно различное состояние поверхностей (внутренней, прилегающей к диску, и внешней, контактирующей с атмосферой). Явления ускоренной кристаллизации поверхности могут наблюдаться на обеих сторонах ленты, но имеются случаи преимущественной кристаллизации одной из сторон [глава 1: 2, 58]. Причины данного явления до настоящего времени до конца не установлены. Между тем практическое значение поверхностной кристаллизации весьма велико при практическом использовании аморфных сплавов. Так, например, кристаллизация поверхностных слоев отражается на их каталитической активности и коррозионной стойкости [58, 59], на свойствах магнитномягких материалов [60, 61].

Исследования показали, что кристаллизация обеих поверхностей аморфных сплавов на основе железа и кобальта начинается раньше, чем в объеме [62, 63]. Однако энергия активации этого процесса на внешней поверхности такая же, как в объеме, а на внутренней — существенно меньше (особенно это проявляется при невысоких температурах). Исходя из данных, полученных методами малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной оже-спектроскопии [62, 63], авторами сделан вывод, что ускоренная кристаллизация внешней поверхности аморфного сплава обусловлена в значительной степени наличием в поверхностном слое избыточного свободного объема, высокой концентрации субмикропор, в то время как ускорение кристаллизации внутренней стороны сплава — изменением в этих слоях химического состава.

3.2.7. Структура нанокристаллитов. Для нанокристаллических материалов наиболее важным элементом структуры являются границы зерен (ГЗ) и межфазные границы (МГ), состояние и протяженность которых в значительной степени определяют макроскопические свойства образца. Большое число исследований было посвящено выяснению структурных характеристик границ в нанокристаллах. Проведенные структурные исследования [введение: 6, 64, 65] свидетельствуют, что ширина ГЗ не превышает 1 нм, а их структура мало отличается от структуры ГЗ обычных поликристаллов. Принципиальной отличительной особенностью нанокристаллов третьего типа, получаемых закал-

кой из жидкости, является наличие промежуточного аморфного или аморфно-кристаллического состояния и степень завершенности кристаллизации из этого состояния. В ряде работ с помощью высоко-разрешающей электронной микроскопии исследовалась структура ГЗ и МГ в сплавах, полученных полностью завершенной кристаллизацией аморфных металлических сплавов. Было установлено, что по структуре и морфологии границы не отличаются от границ крупнозернистых материалов. В [66] изучалась структура α -Fe(Si) ГЗ и МГ Fe₂B кристаллитов в образце, полученном кристаллизацией аморфного сплава (Fe₉₉Mo₁)₇₈Si₉B₁₃. Выявлено, что ГЗ являются достаточно плоскими и имеют вид обычных высокоугловых ГЗ. МГ состоят из фасеток, разделенных ступеньками. Ориентация кристаллитов, как правило, носит случайный характер, а МГ характеризуются полной некогерентностью.

Нанокристаллы, получаемые в результате полиморфной нанокристаллизации сплава Ni₃₃Zr₆₇, которые состоят только из одной интерметаллической фазы NiZr₂, имеют, как правило, прямые, совершенные ГЗ. Единственным типом МГ являются когерентные двойниковые границы со специфической структурой. Можно ожидать, что такие границы находятся в низкоэнергетической конфигурации с очень малым избыточным объемом.

В сплаве Ni-P нанокристаллы являются продуктом эвтектической нанокристаллизации и большинство внутренних границ являются МГ Ni-Ni₃P или P-Ni₃P. С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии наблюдались плоские МГ с низкоэнергетическими конфигурациями [67]. Из-за наличия ориентационного соотношения между двумя фазами структура МГ должна иметь довольно специфичную структуру.

Энергия ГЗ представляет собой термодинамический параметр, отражающий природу границы. С помощью проведенных калориметрических измерений в процессе роста зерен были получены значения энергий МГ Ni-Ni₃P 0,155 Дж·м⁻² и ГЗ Ni-Ni 0,111 Дж·м⁻² [введение: 16, 67], соответствующие типичным энергиям малоугловых ГЗ. Это означает, что состояния МГ в исследованных нанокристаллах являются низкоэнергетическими, что противоречит выводам об ориентационных соотношениях границ. Возможная причина этого противоречия заключается в том, что параметры решетки кристаллитов в нанометровом диапазоне размеров зерен отличаются от параметров совершенной кристаллической решетки.

В нанокристаллах третьего типа могут образовываться различные типы МГ: когерентные, полуккогерентные и некогерентные, в зависимости от механизма кристаллизации. Некогерентные МГ часто обнаруживаются в равноосных зернах, образуемых, например, в процессе первичной кристаллизации. Когерентные МГ наблюдаются при высокоэнергетических процессах, таких как полиморфная и эвтектическая

Таблица 3.2. Классификация нанокристаллов в соответствии с морфологией их МГ

	Кристаллиты с ориентационными соотношениями				Случайно ориентированные кристаллиты
	Тип границ				
Когерентность	Когерентные без когерентной деформации	Когерентные с когерентной деформацией	Некогерентные с межфазными дислокациями	Полностью некогерентные	Полностью некогерентные
Удельная энергия МГ	Очень низкая	Возрастает	Возрастает	Высокая	Высокая, зависит от ориентации
III тип нанокристаллов	Имеются (NiZr ₂)	Имеются (Ni-P)	Имеются	Ti-Ni-Si	Fe-Si-B, Se и др.
Нано-кристаллы, полученные другими методами	Нет	Нет	Нет	Нет	Да

кристаллизация. В работе [введение: 16] нанокристаллы классифицированы в соответствии с морфологией их МГ (см. табл. 3.2).

Для исследования дефектной структуры был успешно использован метод электрон-позитронной спектроскопии [введение: 16]. При анализе спектров времен жизни позитронов применительно к нанокристаллам третьего типа были обнаружены некоторые общие черты этих материалов [введение: 16]. Для большинства систем сплавов средние времена жизни позитронов выше, чем в соответствующих аморфных сплавах. Однако для сплавов Fe-Zr и Fe-Cu-Nb-B не было обнаружено разницы во временах жизни позитронов [64].

Короткая компонента времени жизни τ_1 для нанокристаллов больше, чем соответствующая компонента для делокализованных свободных состояний в объемных кристаллах, но короче, чем времена жизни позитронов на одиночных вакансиях. Это может рассматриваться как факт локализации и аннигиляции позитронов на элементах свободного объема границ раздела, которые меньше вакансий. Промежуточная компонента времени жизни позитронов τ_2 соответствует аннигиляции на пересечениях (стыках) двух или трех межфазных границ и/или ГЗ, а также на нанопорах, объем которых соответствует объему 10–15 вакансий [65]. Большие поры, которым могла бы соответствовать длинная компонента времени жизни позитронов τ_3 , в нанокристаллах

третьего типа не обнаруживаются. В некоторых НМ не фиксируется даже промежуточная компонента времени жизни позитронов, что говорит об отсутствии в них нанопор. Следовательно, нанокристаллы третьего типа более плотные, чем получаемые другими способами. Электронномикроскопические исследования свидетельствуют, что они также менее дефектные [введение: 16].

Установлено, что характер распределения дефектов в нанокристаллах третьего типа изменяется с изменением размера зерна, поскольку значения τ_1 и τ_2 увеличиваются с уменьшением размера кристаллитов. Это означает, что средний размер единиц свободного объема увеличивается при уменьшении размера зерен, а нанопоры при этом уменьшаются в размере или способны поглощать меньше «вакансий». Таким образом, на единицу площади МГ приходится тем больше единиц свободного объема и тем меньше нанопор, чем меньше размер зерен нанокристаллов. Другими словами, плотность материала межфазных границ увеличивается с уменьшением размера зерна.

Остается открытым важный вопрос: есть ли изменения структуры решетки нанокристаллитов относительно совершенной кристаллической решетки? В кристаллитах, образующихся при кристаллизации АМС, было обнаружено два типа структурных изменений — образование пересыщенных твердых растворов и возникновение дисторсий решеток в чистых элементах и стехиометрических соединениях.

Благодаря эффекту Томпсона–Гиббса [2] растворимость примесных элементов в твердом растворе должна увеличиваться при уменьшении размеров кристаллитов до нанометровых размеров. Например, в [68] было обнаружено увеличение растворимости водорода в нанокристаллах Pd (при концентрации 10^{-3} и ниже) по сравнению с монокристаллами в десятки раз. Об аналогичном эффекте сообщалось в [69] для растворимости Вi в нанокристаллах Cu, достигшей приблизительно 4 % при 100°C , в то время, как равновесная растворимость Вi в монокристаллах Cu менее 10^{-4} . Другим подтверждением повышения растворимости в нанокристаллах является сообщение об образовании твердых растворов Cu–Fe и Cu–W [70, 71].

Повышение растворимости было обнаружено в нанокристаллах третьего типа NiP. В нанокристаллическом состоянии этот сплав состоит из двух фаз — твердого раствора Ni(P) и соединения Ni₃P. Измерялась концентрация в ГЦК Ni как функция размера зерна. Было найдено, что концентрация P в твердом растворе Ni(P) находится в области от 1,86 до 2,81 %, что в 10–15 раз выше равновесной растворимости [72]. Оказалось, что измеренная концентрация P в нанофазах Ni намного больше, чем рассчитанные на основании уравнения Гиббса–Томпсона. С уменьшением среднего размера зерна концентрация P в наночастицах Ni уменьшается, а не увеличивается, как следует из этого соотношения. Такое поведение, согласующееся с вариацией магнитной восприимчивости с размером зерна, может быть понято при рассмот-

рении влияния температуры отжига на формирование нанокристаллического твердого раствора Ni(P) из аморфного состояния. Можно сделать вывод, что формирование пересыщенной структуры наноматериалов вызвано не только эффектом сверхмелкого зерна, но и обусловлено историей формирования наноструктуры.

Большое значение имеет проблема, связанная с термической стабильностью нанокристаллов [73]. На нее в значительной мере влияют процессы нормального и аномального роста зерен, фазовых превращений, релаксации, диффузии и ряд других. Ниже мы рассмотрим два важных примера эволюции наноструктур при термических воздействиях.

3.2.8. Особенности нанокристаллизации в сплавах «Файнмет».

Важную группу быстрозакаленных материалов составляют аморфно-нанокристаллические материалы, которые по ряду свойств могут превосходить как аморфные, так и нанокристаллические сплавы. Так, сплавы системы Fe–Si–B с небольшими добавками Cu и Nb, получившие название «Файнмет» (Finemet) [74], обладают очень высокими магнитномягкими свойствами, превосходящими свойства соответствующих аморфных материалов.

О сплавах «Файнмет» было впервые сообщено в работе [75] и в дальнейшем в работе [76]. Было показано, что в сплавах $\text{Fe}_{76,5-x}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{M}_x\text{Cu}_1$ удалось снизить размер формирующихся кристаллитов главным образом за счет введения ниобия ($\text{Nb} = \text{Ta} > \text{W} > \text{V} > \text{Cr}$) и получить уникальные магнитные свойства. Оптимальные магнитные характеристики были получены для состава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, который и был назван «Файнметом» [77–79].

Нанокристаллическая фаза, образуемая при контролируемых термообработках аморфного состояния этого и близких составов, представляет собой упорядоченный по типу DO_3 твердый раствор кремния в железе $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ с размером нанокристаллов 9–20 нм и содержанием

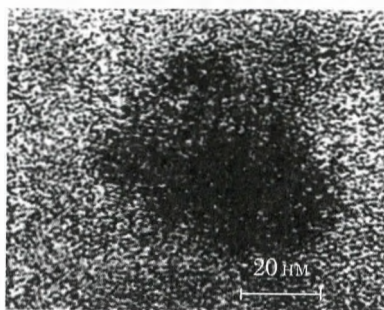


Рис. 3.10. Нанокристаллическая фаза, формирующаяся после отжига аморфного состояния в сплаве «Файнмет». Высокоразрешающая электронная микроскопия

кремния 16–23 ат. % [74–78]. Объемная доля нанокристаллической фазы составляет 75–80 %, остальное — аморфная фаза (рис. 3.10).

Кинетика структурных и фазовых превращений в нанокристаллах на основе базовой системы Fe–Si–B–Cu–Nb достаточно подробно изучена при температурах отжига от $t = 480^\circ\text{C}$ до $900\text{--}950^\circ\text{C}$ [79–82]. Основное внимание в этих работах уделялось интервалу $t = 480\text{--}550^\circ\text{C}$. Считается, что заметных структурных изменений при температурах ниже 480°C в аморфной матрице не происходит [82], однако в [83] с использованием малоуглового рассеяния рентгеновских лучей были обнаружены структурно-фазовые изменения и в низкотемпературной области.

Известные литературные данные по кинетике перехода из аморфного в нанокристаллическое состояние с использованием уравнения Джонсона–Мэла–Аврами у разных авторов существенно различаются как по значениям эффективной энергии кристаллизации E^* , так и по значениям показателя степени n , характеризующего особенности превращения по механизму зарождения и роста [84, 85].

В [86] проведены рентгенодифракционные исследования (включая метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей) особенностей и кинетики формирования нанокристаллической структуры в сплаве $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ при изохронных и изотермических (430 и 550°C) отжигах. Данные по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей показывают, что переход из аморфного в нанокристаллическое состояние при данных режимах термообработки характеризуется одинаково немонокотонной зависимостью интенсивности малоуглового рассеяния от температуры (времени) отжига. Эта немонокотонность свидетельствует, что на начальных стадиях фазового превращения вклад определяющих его процессов различен. Происходит увеличение числа рассеивающих центров электронной плотности — возникающих в аморфной матрице наномасштабных фазовых образований. Хотя в интенсивность малоуглового рассеяния может внести вклад релаксация характерного для аморфных сплавов свободного объема (в частности, с образованием микропор [19]), тем не менее, полученные зависимости можно определенно связать с различным соотношением вкладов в превращение стадий зарождения и роста новой фазы.

Согласно многочисленным электронномикроскопическим данным количество и размер нанокристаллов в исследуемых и подобных ему сплавах возрастают с увеличением температуры (времени) отжига, что согласуется с рентгеновскими данными. Как следует из приведенных в [86] данных, значения показателя Аврами существенно ниже по сравнению с теоретическим значением $n = 25$. При объяснении таких расхождений предполагается, что наличие меди в сплаве вызывает увеличение числа образующихся непосредственно в процессе приготовления исходных образцов замороженных центров кристаллизации с последующим их атермическим превращением при нагреве [87].

На этот процесс также может накладываться термически активированное зарождение [88]. Кроме того, затрудненному росту наночастиц могут способствовать такие факторы, как затрудненная присутствием ниобия диффузия Si и B, что накладывает ограничение на рост кристаллов α -Fe(Si), наличие локальных неоднородностей химического состава по толщине ленты, которые обусловлены большими температурными градиентами при закалке расплава и др. [88, 89].

Можно полагать, что при низкотемпературном (430 °C) отжиге, когда диффузионные процессы еще достаточно затруднены ($D \approx 7 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{с}$), основной вклад в переход из аморфного в нанокристаллическое состояние вносит атермическое превращение на «вмороженных центрах». Возрастание малоуглового рассеяния на этой стадии логично связать с увеличением реализующихся «точек роста», а ее последующий спад с одновременным увеличением размеров нанокристаллов от 38 до 41 нм — с процессом коалесценции.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о доминировании фактора роста над зародышеобразованием при переходе сплава «Файнмет» в нанокристаллическое состояние. Результаты калориметрических исследований описываются более адекватно кинетическими процессами, контролируемым ростом наночастиц [90], а не процессами, включающими стадию и зарождения, и роста.

Особенности процессов нанокристаллизации сплава «Файнмет» многими авторами связываются с их исходным микрогетерогенным (нанокластерным) строением. Накоплен большой экспериментальный материал относительно того, что для аморфных сплавов, как и для расплавов, характерным является наличие областей с ближним (топологическим и/или композиционным) порядком, а поликластерная модель строения [91] аморфных сплавов адекватно описывает их структурно-чувствительные свойства. На основании экспериментальных данных, полученных с помощью высокоразрешающих современных методик (например, [92]) полагается, что структура сплава состоит из областей, обогащенных Fe–B, а также кластеров, в которых содержатся преимущественно атомы Fe и Si [84]. Такая микрогетерогенность исходного сплава обуславливает формирование при нагреве нанокристаллической магнитномягкой нанокристаллической фазы α .

Весьма популярна точка зрения, согласно которой структура расплава системы Fe–Si–B–Cu–Nb наиболее адекватно описывается микронеоднородной моделью, а структурными составляющими в расплаве являются кластеры атомов железа, кремния и интерметаллических соединений железа с ниобием и бором [93]. Сформировавшееся в процессе аморфизации расплава микрогетерогенное (нанокластерное) состояние приводит к тому, что процесс кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ происходит практически без зародышеобразования путем атермического превращения вмороженных центров кристаллизации и формирования на начальной стадии процесса кристаллизации аморфно-нанокристаллического структурного состояния [93].

Для выяснения роли атомов Cu как мест зарождения в процессе нанокристаллизации сплавов «Файнмет» очень продуктивной оказалась методика EXAFS. Она впервые была применена в работе [94] для обнаружения того факта, что обогащенные Cu частицы имели ГЦК-структуру и образовывались при температурах, гораздо более низких, чем температура кристаллизации с выделением α -FeSi. В работах [75, 76, 95] было установлено снижение температуры кристаллизации α -FeSi, обусловленное добавками Cu, но при этом не удалось напрямую подтвердить гипотезу о том, что атомы меди способствуют гетерогенному зарождению. Позже Хомо и др. [96] показали с помощью атомного зонда, что кластеры Cu формируются в этих сплавах уже после коротких времен отжига и сделали заключение, что нанокристаллы на основе Fe образуются в областях вне этих кластеров.

Работа [97] подтвердила образование на ранних стадиях фазы, обогащенной Cu, и подтвердила ГЦК-структуру частиц в сплавах, закаленных из расплава. За этими исследованиями последовала работа [98], которая привела к созданию структурной модели образования нанокристаллов в сплавах «Файнмет». В частности, было показано, что даже в закаленном из расплава аморфном состоянии формируются кластеры меди размером в одну элементарную ячейку ГЦК-решетки. После отжига кластеры растут и на ранних стадиях термообработки (менее 8 мин) образуются новые кластеры. Если сравнивать ситуацию со сплавом, не содержащим Nb (например, сплав $\text{Fe}_{76,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_4$), то сплав «Файнмет» имеет существенно более мелкие кластеры. Сплав без Nb не содержит после закалки из расплава кластеры Cu, но при отжиге в нем образуются более крупные кластеры меди.

Суть предложенной модели сводится к следующему. При закалке из расплава образуется аморфное состояние с медными нанокластерами. На ранних стадиях отжига при оптимальной температуре образуются новые медные кластеры наряду с ростом уже имеющихся после закалки. При образовании нанокристаллов α -FeSi нанокластеры меди с ГЦК-решеткой являются местами гетерогенного зарождения. Концепция гетерогенного зарождения нанокристаллов α -FeSi на медных кластерах основана на минимизации энергии МГ [99]. Наконец, на стадии роста α -FeSi медные кластеры уже не играют роли потенциальных мест зарождения, вырастая до размеров около 5 нм.

Большое значение в понимании природы структурных превращений в сплавах типа «Файнмет» сыграла работа [96], выполненная с применением атомно-зондовой микроскопии. Было установлено, что все пять компонентов сплава (Fe, Si, B, Cu, Nb) были однородно распределены в исходной аморфной матрице. После нанокристаллизации было обнаружено двухфазное состояние: α -Fe-Si твердый раствор в виде нанокристаллической фазы и обогащенная B и Nb и обедненная Si аморфная фаза. Вторичная кристаллизация охватывала аморфную фазу, расположенную между наночастицами. Поскольку атомы Cu

не растворимы в Fe, выведение Cu из аморфной матрицы должно происходить на самых ранних стадиях кристаллизации и тормозить зарождение нанокристаллов α -Fe-Si. В процессе нанокристаллизации при 550 °C наблюдалась следующая последовательность явлений [100]:

- 1) первоначальная матрица полностью аморфная;
- 2) на начальных стадиях кристаллизации атомы Cu собираются в кластеры размером несколько нм;
- 3) зародыши α -FeSi образуются в местах образующихся кластеров Cu;
- 4) нанокристаллы α -FeSi растут, вытесняя атомы Nb и B в окружающую аморфную матрицу.

После нанокристаллизации для создания оптимальной структуры должно существовать три фазы. Это ОЦК-твердый раствор (~ 20 ат. % Si) Fe-Si, оставшаяся аморфная фаза с ~ 5 ат. % Si и 10–15 ат. % Nb и B, а также третья фаза — с $\sim 60\%$ Cu, < 5 ат. % Si,

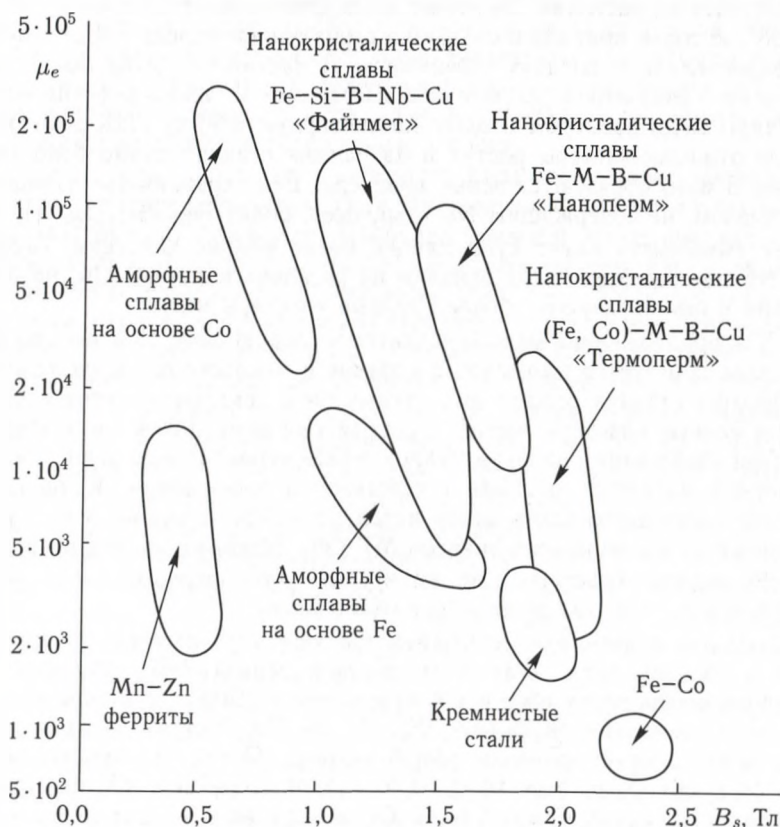


Рис. 3.11. Последовательность структурно-фазовых превращений при нагреве сплава «Файнмет»

В и Nb и $\sim 30\%$ Fe. Эти наблюдения позволяют предполагать, что образование кластеров Cu стимулирует химическую агрегацию и зарождение первичной фазы. Nb и В, имеющие малую растворимость в Fe, вытесняются из ОЦК нанокристаллов Fe-Si. Обогащенная Nb и В аморфная матрица окружает нанокристаллы. Эта последовательность процесса схематично показана на рис. 3.11.

Эффект «Файнмета», т.е. образование в процессе кристаллизации при отжиге в аморфной матрице очень высокой объемной плотности нанокристаллов, которые в дальнейшем практически не увеличивают своих размеров, присущ не только сплавам Fe-Si-B-Nb-Cu, но и ряду других аморфных сплавов. Например, были запатентованы магнитномягкие нанокристаллические сплавы Fe-M-B-C (M = Zr, Nb, Hf) [101] (под названием «Наноперм»), состав которых был подобран таким образом, чтобы достичь наноразмера ОЦК частиц α -Fe, расположенных в аморфной матрице. В сплавах «Термоперм» [102-104] формируются нанокристаллические фазы α и α' с ОЦК решеткой и сверхструктурой типа B2 (FeCo) соответственно с существенно улучшенными высокотемпературными магнитными свойствами по сравнению с первыми двумя сплавами. Эффект «Файнмета» был также обнаружен при получении нанокристаллов третьего типа в аморфных сплавах Ni-Fe-Co-Si-B и Fe-Ni-B [105].

В работе [106] для сплавов с эффектом «Файнмета» была предложена структурная модель торможения растущих нанокристаллов, реализация которой основана на выполнении трех следующих условий:

- 1) наличие в аморфном сплаве хотя бы одного активного легирующего элемента, который увеличивает температуру кристаллизации аморфной матрицы;
- 2) необходимо, чтобы активный легирующий элемент плохо растворялся в решетке образующегося нанокристалла;
- 3) в аморфной матрице должны существовать условия для зарождения большого количества нанокристаллов.

Все три условия были реализованы авторами работы [106] в массивном аморфном сплаве Fe-B-Y-Nb-Cu. При кристаллизации выделя-

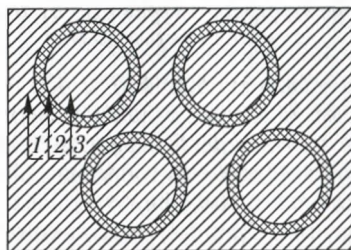


Рис. 3.12. Схема, иллюстрирующая торможение роста наночастицы α -Fe «облаком» высокостабильной аморфной фазы, обогащенной бором; 1 — аморфная матрица, 2 — «облако», 3 — нанокристалл

лись нанокристаллы α -Fe размером 11–13 нм, а вокруг них в аморфной матрице образовывались «барьерные» области, обогащенные атомами Y и B, которые, с одной стороны, не растворялись в нанокристаллах и, с другой стороны, повышали термическую устойчивость аморфного состояния вблизи заторможенных нанокристаллов (рис. 3.12).

3.2.9. Особенности нанокристаллизации в сплавах Ni–Ti–Cu.

Определенный интерес метод получения нанокристаллов третьего типа представляет для сплавов на основе TiNi, обладающих эффектом памяти формы [107]. Переход к наномасштабным размерам кристаллитов в этих сплавах, трудноосуществимый другими способами, улучшает служебные характеристики сплавов, повышает их работоспособность и долговечность.

Объектом исследования, как правило, является сплав с памятью формы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ который благодаря наличию меди можно получить в аморфном состоянии [108–110].

На рис. 3.13 и 3.14 приведены результаты исследования кинетики кристаллизации аморфного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ соответственно при непрерывном нагреве (ДТА) и изохронном (30 мин) отжиге (резистометрия) [111]. При непрерывном нагреве кристаллизация происходит в интервале 465–480 °C, в условиях изохронного отжига — в интервале 425–430 °C, что согласуется с данными работы [110].

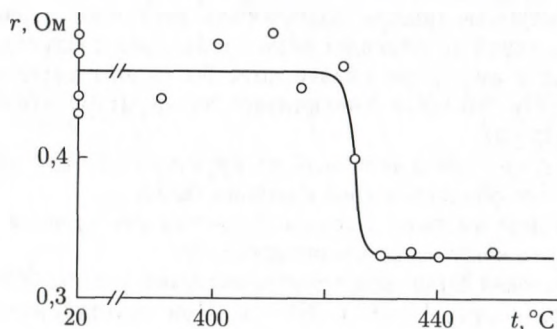


Рис. 3.13. Зависимость электросопротивления (r) от температуры отжига продолжительностью 30 мин

В изотермических условиях при 425 и 435 °C кинетику исследовали на одних и тех же образцах с накоплением времени выдержки. В остальных случаях для каждого варианта температуры и времени выдержки использовали отдельный образец. Рис. 3.14 иллюстрирует кинетику кристаллизации аморфного сплава по данным измерения электросопротивления. Данные, полученные методом измерения т.э.д.с., в целом согласуются с данными измерения электросопротивления, однако при высоких температурах имеются особенности (рис. 3.15). На начальных стадиях кристаллизации при 435–465 °C на кривых зависимости т.э.д.с. имеется минимум, после прохождения

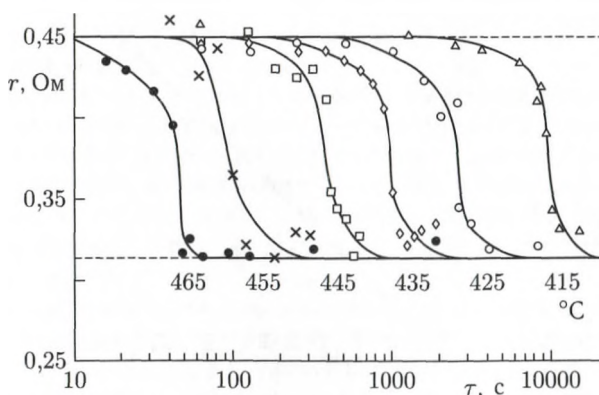


Рис. 3.14. Зависимость электросопротивления от продолжительности изотермического отжига для разных температур отжига (цифры у кривых)

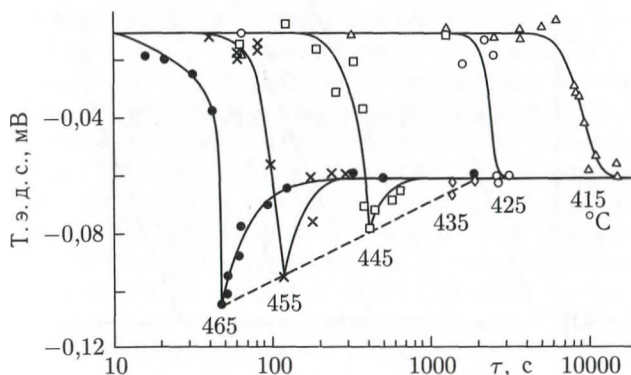


Рис. 3.15. Зависимость т. э. д. с. от продолжительности изотермического отжига для разных температур отжига (цифры у кривых)

которого, величина т. э. д. с. восстанавливается до значения, характерного для полностью закристаллизованного состояния. Глубина минимума уменьшается при снижении температуры отжига, и при 425 °С т. э. д. с. сразу достигает стационарного значения. Время снижения электросопротивления на половину исходной (до кристаллизации) величины τ_{50} (время полупревращения) быстро увеличивается по мере снижения температуры отжига, в координатах Аррениуса зависимость спрямляется (рис. 3.16). Эффективная энергия активации кристаллизации равна 450 кДж/моль.

При перестройке изотерм кристаллизации в координатах $\lg \lg[l/(l - \zeta)] = f(\lg \tau)$ (ζ — доля превращенного объема, τ — время) получается семейство параллельных прямых (рис. 3.17), соответствующих показателю степени в уравнении Джонсона-Мела-Авраама $n \approx 3$.

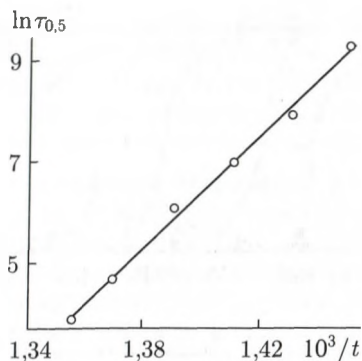


Рис. 3.16. Зависимость времени полупревращения от температуры отжига

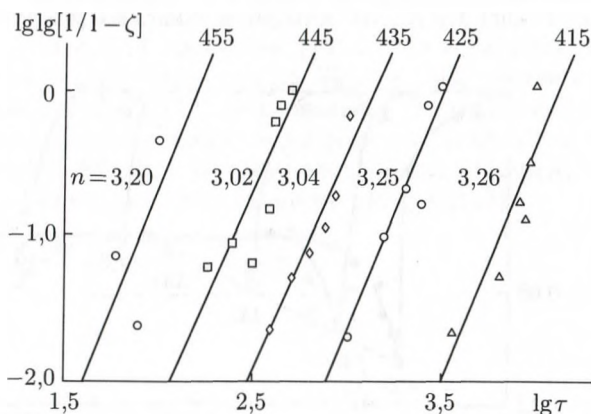


Рис. 3.17. Кинетика кристаллизации при разных температурах (цифры у кривых) в координатах $\lg \lg[l/(l-\zeta)] - \lg(\tau)$

Данные просвечивающей электронной микроскопии согласуются с ходом кристаллизации, показанным на рис.3.13 и 3.14. Резкому падению электросопротивления соответствует выделение в аморфной матрице фазы с ОЦК-решеткой, упорядоченной по типу В2 и имеющей период решетки $a = 0,30$ нм. На начальном этапе кристаллизации появляются отдельные монокристаллические включения округлой формы. Анализ изображений с использованием наклона образца в микроскопе показал, что форма кристаллов близка к сферической. Средний диаметр кристаллов составляет около 0,5 мкм и практически не изменяется при изменении температуры нагрева и времени пребывания образца при этой температуре.

Средние размеры зерен в полностью закристаллизованных образцах при всех исследованных температурах отжига близки к указанной величине сферических кристаллов на ранних этапах кристаллизации:

средний размер зерна после кристаллизации при 415 °С составил 0,6 мкм, а при 465 °С — 0,45 мкм.

Установленное в работе [111] значение показателя степени в кинетическом уравнении Джонсона–Мела–Авраами $n \approx 3$ в совокупности со сферической формой растущих кристаллов означает, что кристаллизация происходит по механизму роста из фиксированного числа центров [33]. Число этих центров в единице объема N_V можно найти по среднему размеру зерна D : $N_V = D^{1/3}$, что при $D = 0,5$ мкм дает $N_V \approx 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Объяснение приблизительного постоянства размера зерна при наблюдаемой кинетике кристаллизации, возможно, заключается в следующем. Рост кристаллов при полиморфной кристаллизации происходит с постоянной скоростью $dr/d\tau = \text{const}$ (r — текущий радиус кристалла). Соответственно объем кристаллической фазы растет пропорционально τ^3 . В том интервале времени, где кристаллизация фиксируется экспериментально, размер кристаллов меняется в узких пределах. Например, при увеличении доли закристаллизованного объема от 10 до 90 %, т. е. в 9 раз, радиус кристаллов увеличится лишь в $9^{1/3} \approx 2$ раза. Из этого следует, что конечный размер зерна после кристаллизации определяется числом центров кристаллизации. Для получения кристаллов размером, например, 10 нм необходимо иметь плотность мест кристаллизации 10^{18} см^{-3} . Поскольку эффективная энергия активации процесса кристаллизации составила 450 кДж/моль, а кинетика соответствует росту сфер из фиксированного числа центров, энергия активации роста кристаллов составляет одну треть эффективной энергии активации кристаллизации, т. е. около 150 кДж/моль.

Рентгеновские и электронномикроскопические эксперименты *in situ* показали, что при нагреве тройные аморфные сплавы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ с содержанием меди $x \leq 25$ ат. % кристаллизуются с образованием по всему объему В2-фазы (рис. 3.18), тогда как более концентрированные по меди сплавы ($28 \leq x \leq 40$ ат. %) также могут испытывать на завер-



Рис. 3.18. Электронномикроскопический снимок структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ после отжига при 465 °С в течение 1 мин

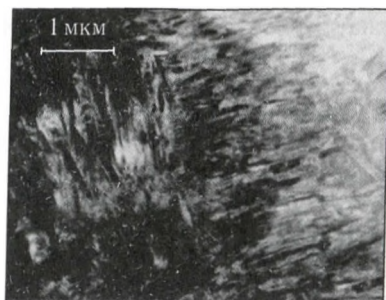


Рис. 3.19. Электронограммы и электронномикроскопические изображения быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в исходном состоянии (а) и после изотермической кристаллизации в печи (б)

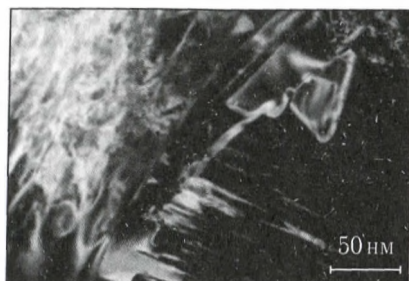


Рис. 3.20. Электронограммы и электронномикроскопические изображения быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ после динамической кристаллизации (а — 100 мс, б — 10 мс, в — 2 мс)

шающем этапе кристаллизации эвтектондную реакцию с образованием двухфазной смеси $\text{B2}(\text{TiNi}) + \text{B11}(\text{TiCu})$ [112]. В зависимости от скорости и способа нагрева, его конечной температуры, химического состава сплавов механизмы и дисперсность продуктов расстекловывания можно существенно варьировать [112, глава 1: 15, 113–116] (рис. 3.19 и 3.20). Избыточная фаза TiCu имеет тетрагональную структуру B11 с параметрами $a = 0,310$ нм, $c = 0,591$ нм, $c/a = 1,9$, ориентационные соотношения $[001]_{\text{B2}} // (011)_{\text{B19}} // (001)_{\text{B11}}$; $\langle 100 \rangle_{\text{B2}} // [100]_{\text{B19}} // [100]_{\text{B11}}$, габитус пластинчатых выделений $\{100\}_{\text{B2}} // (011)_{\text{B19}}$ [117, 118].

Сплавы, образующие твердые растворы — квазибинарные сплавы, легированные медью при содержании меньше 20 ат.%, при закалке всегда формируются в основном поликристаллическом состоянии, как и остальные исследованные сплавы, но синтезированные при меньших скоростях охлаждения $v_k \leq 10^5$ К/с. При $v_k = 10^6$ К/с они по электронномикроскопическим данным кристаллизуются с образованием субмикроструктурной B2 -структуры и имеют размер зерна 0,3–0,9 мкм, что примерно в 100 раз меньше размера зерна исходных литых сплавов.

Охлаждение с предельной скоростью $v_k \cong 10^7$ К/с уменьшает средний размер зерен и увеличивает разброс по размерам по сравнению с закалкой 10^6 К/с. Соседние зерна имеют случайные большеугловые разориентации, но могут иметь и малоугловые или специальные двойниковые границы раздела. Тройные сплавы TiNiCu (Cu > 20 ат. %) при $10^5 < v_k < 10^6$ К/с кристаллизуются с образованием по объему ленты крайне неоднородной, часто бимодальной зеренной структуры [119].

Исходя из данных по дифракционным экспериментам *in situ*, для термообработки аморфных сплавов на основе никелида титана был выбран ряд изотермических и ступенчатых режимов с целью определения оптимальных условий нанокристаллизации данных сплавов. Установлено, что сплавы TiNiCu, испытывающие в процессе отжига при 450–500 °С эвтектоидную кристаллизацию, приобретают нанокompозитную структуру, в которой нанозерна (> 100 нм) основной по объему В2-матрицы чередуются с нановключениями избыточных фаз, равновесных Ti₂Ni, TiCu или метастабильных на их основе. В данном случае оптимальным по свойствам режимом термообработки является отпуск 500 °С, 5–7 мин. Меньшая или большая температура или длительность отпуска приводят к охрупчиванию этих сплавов. Существенно сложнее реализовать при закалке из расплава процесс наноструктурной кристаллизации в сплавах TiNiCu с меньшим пересыщением ($20 < x < 25$ ат. %) или вообще ненасыщенных ($x < 20$ ат. % Cu). Образование нанокристаллической структуры в них возможно лишь в достаточно узком температурно-временном интервале, когда число способных к росту зародышей кристаллической В2-фазы по механизму объемной кристаллизации достаточно, а скорость их роста еще невелика.

Как в процессе синтеза из расплава, так и при низкотемпературном нагреве на твердофазной стадии, может происходить структурная релаксация, а в некоторых многокомпонентных системах, в частности на основе В2–TiNi, ближнее атомное упорядочение и расслоение. Охлаждение при закалке из расплава или последующий нагрев, начиная от определенных критических температур, приведет к кристаллизации. Возможно осуществление различных структурных механизмов, но, как правило, в реальных системах она начинается с первичной кристаллизации метастабильных или равновесных фаз. Дальнейшее развитие собственно массивной кристаллизации при синтезе или последующей термообработке аморфных сплавов происходит по механизмам объемной или «полиморфной» первичной и эвтектической (эвтектоидной) кристаллизации в зависимости от степени пересыщения сплавов. Отличие механизмов объемной и первичной кристаллизации в том, что после завершения процесса собственно кристаллизации во втором случае, как и при эвтектоидной кристаллизации, могут происходить более существенные вторичные реакции фазовых превращений, одновременно или последовательно при нагреве или охлаждении (например, старение пересыщенных твердых растворов, эвтектоидный распад).

Таким образом, ключевую роль в получении аморфных и наноструктурных состояний в сплавах на основе никелида титана методом закалки из расплава играет наличие существенных отклонений от равновесных условий кристаллизации и, как следствие, подавление термически активируемых процессов структурных и фазовых превращений в них на твердофазной стадии. В предельном случае неравновесности при затвердевании именно в сильно пересыщенных концентрированных сплавах никелида титана реализуется аморфизация. В случае меньших скоростей охлаждения или меньшей концентрации легирующих элементов относительно стехиометрического состава $Ti_{50}Ni_{50}$ возможна только частичная аморфизация, при этом увеличивается средний размер глобулярных фаз матрицы и выделений (от нано- до субмикроразмера). Однако, с другой стороны, при последующих термообработках такие сплавы остаются более стабильными в широком интервале температур и продолжительности отпуска как по субмикроструктуре, так и по свойствам.

3.3. Мартенситное превращение в нанокристаллах

3.3.1. Размерный эффект для мартенситных превращений.

Совершенно ясно, что масштабный фактор должен оказывать заметное влияние именно на сдвиговые (мартенситные) фазовые превращения, для которых существенную роль играют аккомодационные процессы, а также характер дефектов решетки и поле напряжений на фронте растущего кристалла новой фазы. Все структурные состояния, для которых изучалось влияние размеров исходной фазы на параметры мартенситного превращения, можно разбить на три большие группы:

- 1) поликристаллические материалы с малым размером зерен;
- 2) микрокристаллические частицы, расположенные в непревращающейся твердофазной матрице;
- 3) отдельные свободные частицы в виде порошка.

Каждое из вышеперечисленных структурных состояний демонстрирует определенные размерные эффекты, описанные в литературе. При этом первые две группы структурных состояний имеют, очевидно, непосредственное отношение к третьей группе нанокристаллов, полученных закалкой из расплава.

Еще в 1929 г. Шайль [120] показал, что превращение аустенита в мартенсит может быть заторможено путем измельчения зерна аустенита. Применительно к сплавам на основе железа можно выделить четыре группы исследований, в которых была предпринята попытка изучить влияние размерного эффекта исходной фазы на закономерности протекания мартенситного превращения. К первой группе следует отнести работы [121–125], в которых размер исходного аустенитного зерна варьировался путем обычных обработок путем оптимального сочетания деформационных и термических воздействий. Было показано, что снижение размера зерна в сплавах Fe–Ni, Fe–Ni–C, Fe–Mn–C

всегда приводит к снижению склонности к мартенситному превращению (снижению температуры начала превращения M_n) и к некоторому изменению морфологии мартенситных кристаллов, причем влияние оказывают не только собственно размер зерна [121–124], но и состояние границ зерен [125].

Вторая группа исследований выполнена главным образом на сплавах Cu–Fe [126–130], где в медной матрице формировали стабильные при комнатной температуре нанокристаллические (до 2 нм) частицы γ -железа, а затем их либо подвергали большим пластическим деформациям, либо экстрагировали из медной матрицы электрохимическими методами. После больших деформаций частицы претерпевали мартенситное превращение при любом, даже самом малом размере частиц [126, 127]. Кроме того, частицы γ -железа превращались в α -Fe по мартенситному механизму при их экстракции из медной матрицы, в то время как частицы, содержащие достаточно высокую концентрацию никеля, превращались в α -фазу лишь частично или вообще не превращались. Последующее охлаждение до низких температур не приводило к дополнительному образованию мартенситной фазы [128]. Частицы железа в медной матрице с размером около 200 нм изначально имели мартенситную структуру [129]. Вместе с тем при изучении частиц размером 20–80 нм γ -фаза была стабильна вплоть до температуры жидкого гелия, но после предварительной деформации при 77 К наиболее крупные частицы превращались при охлаждении в α -фазу, причем критический размер составлял около 50 нм [130].

К третьей группе можно отнести исследования, выполненные на ультрадисперсных порошках (10–200 нм) сплавов Fe–Ni и Fe–N [131–134]. В целом отмечается стабилизация исходной γ -фазы, однако вместе с тем наблюдаются и весьма неожиданные результаты: существование при комнатной температуре α -фазы при тех концентрациях никеля, когда в обычных сплавах она не наблюдается [131, 134]. Это обстоятельство приводит к выводу, что превращение в нанопорошках облегчается при повышенных, но затрудняется при низких температурах [132]. Расчеты показывают, что существует, тем не менее, критический размер (около 10 нм для чистого Fe и около 50 нм для сплава Fe–6 ат. % N), начиная с которого мартенситное превращение «запирается» при любых температурах вследствие того, что размер критического зародыша для мартенситного превращения становится больше размера самой нанопорошинки.

Четвертая группа работ анализирует характер мартенситных превращений в сплавах Fe–Ni и Fe–Ni–C, полученных закалкой из жидкого состояния и имеющих микрокристаллическую структуру исходной γ -фазы [135–139, глава 1: 14, 140]. Все они приходят к выводу о том, что микрокристаллическое состояние исходной γ -фазы, полученное закалкой из расплава, снижает мартенситную точку и приводит к ряду структурных особенностей мартенситной фазы, особенно тогда, когда мартенситное превращение протекало непосредственно в процессе

закалки из жидкого состояния. Очень важная особенность была установлена в работе [140]: мартенситная точка в сплаве Fe–32% Ni, полученном закалкой из расплава, на 40–50° ниже, чем в сплаве, обработанном по режиму «деформация–отжиг» при том же самом размере зерна исходной γ -фазы (2,5 мкм). Интересно и то, что количество мартенсита, образованного при закалке до температуры 77 К, оказалось при этом существенно выше в сплаве, закаленном из расплава.

Все, сказанное выше, безусловно, свидетельствует о том, что по мере снижения размера кристаллитов исходной (высокотемпературной) фазы должно происходить частичное или полное подавление мартенситного превращения. Причем этот процесс имеет определенную специфику, связанную с методом получения микрокристаллической структуры исходной фазы. В работах [141, 142] были проведены систематические наблюдения за основными этапами изменения в характере протекания мартенситного превращения при снижении размера кристаллитов исходной (высокотемпературной) фазы и была дана теоретическая трактовка размерного эффекта применительно к мартенситному превращению различной природы.

3.3.2. Мартенситное превращение в нанокристаллах, разделенных аморфной фазой. В работе [143] была предпринята попытка получить нанокристаллы исходной γ -фазы, расположенные в «непрозрачной» аморфной матрице, а затем осуществить в них мартенситное превращение в процессе закалки до очень низких температур. Очевидно, что области аморфной фазы, разделяющие отдельные кристаллиты, позволяют локализовать мартенситное превращение в изолированных областях исходной матрицы, поскольку, по-видимому, «демпфируют» эффекты упругой accommodations и создают условия, когда мартенситное превращение в отдельных кристаллах протекает независимо.

Процесс нанокристаллизации осуществлялся в аморфных сплавах $\text{Fe}_{83-x}\text{Ni}_x\text{B}_{17}$ ($25 \leq x \leq 33$), причем выбор состава аморфных сплавов обусловлен тем обстоятельством, что именно в этом концентрационном интервале происходит переход типа кристаллической решетки первичной фазы, выделяющейся в аморфной матрице (от α -фазы с ОЦК структурой к γ -фазе с ГЦК структурой) по мере возрастания содержания никеля [141].

В сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ после отжига 350 °С, 1 ч, были отмечены единичные случаи мартенситного превращения, имевшие место при охлаждении сплава до температуры кипения жидкого гелия [143]. Превращение проходило только в тех частицах, которые относились к наибольшей размерной фракции наночастиц исходной фазы. Можно предполагать, что определяющим параметром склонности к мартенситному превращению является максимальный размер изолированных частиц: превращение протекает в частицах, размер которых выше некоторого критического значения. Критический размер частиц, окруженных аморфной матрицей, для реализации атермического мартенситного

превращения в сплаве Fe-(28–29) % Ni составляет около 100–120 нм при охлаждении сплава до температуры кипения жидкого гелия.

Было изучено мартенситное превращение при охлаждении аморфных сплавов, содержащих наночастицы B2-фазы Ti-Ni-Cu, которые, как и сплавы Fe-Ni-B, после закалки из расплава находились в аморфном состоянии [142]. После отжига в интервале температур 400–450 °С, который приводил к первичной кристаллизации, в аморфной матрице формировались изолированные нанокристаллические частицы фазы типа B2. В процессе последующего охлаждения до комнатной температуры в интервале 30–100 °С наночастицы претерпевали термоупругое мартенситное превращение B2 → B19 [143]. На рис. 3.21, а представлено типичное электронномикроскопическое изображение структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, полученного закалкой из расплава и прошедшего изотермический отжиг 420 °С, 1 ч. В процессе последующего охлаждения до комнатной температуры изолированные наночастицы претерпевали мартенситное превращение при 40–50 °С. Видно, что самые мелкие частицы, в отличие от крупных, не превратились в мартенситную фазу B19. Чтобы надежно установить величину «запирающего» размера для этого типа превращения, была построена гистограмма распределения изолированных наночастиц по размерам и отмечена на ней доля частиц заданного размера, претерпевших мартенситный переход B2 → B19 (рис. 3.21, б). Характерно, что при общем интервале изменения размеров частиц исходной B2-фазы от 10 до 50 нм все частицы, размер которых превышал 25 нм, превратились полностью. В наночастицах с размером 15–25 нм превращение проходило лишь частично, причем чем меньше был размер частиц, тем меньшая

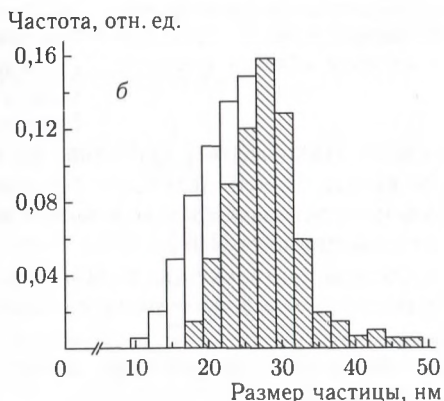
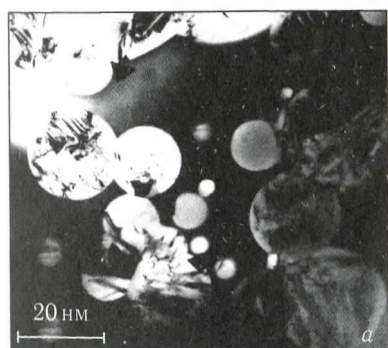


Рис. 3.21. Электронномикроскопическое изображение (а) и гистограмма распределения по размерам (б) частиц B2-фазы в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$. Охлаждение от 400 °С до комнатной температуры. На гистограмме заштрихована доля частиц, претерпевшая мартенситное превращение B2 → B19

доля частиц претерпевала превращение (рис. 3.21, б). Наконец, при размере наночастиц менее 16 нм, который можно назвать критическим R^* , превращение при охлаждении до комнатной температуры полностью подавлялось.

Для выяснения особенностей реализации мартенситного превращения на этой стадии превращения представляет, прежде всего, существенный интерес исследование напряженного состояния и энергии деформации при образовании кристалла мартенсита в замкнутом объеме исходной фазы. В работе [144] проанализировано изменение энергии при образовании мартенситного включения в замкнутом объеме (в отдельном зерне поликристалла, в изолированном кристаллите, в инородном включении) в зависимости от размера последнего при условии сохранения когерентности фаз.

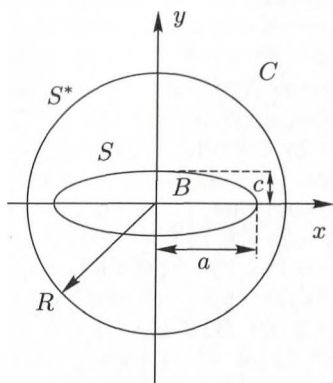


Рис. 3.22. Схема расчета условий зарождения мартенситного кристалла в виде прямого эллиптического цилиндра в круговой области исходной фазы

При решении поставленной задачи методами теории упругости принималось, что для описания структурных составляющих сплава применимы уравнения механики сплошной среды. Для определения напряженного состояния исходной фазы необходимо решить так называемую вторую краевую задачу теории упругости: найти деформации и напряжения внутри заданной упругой области, если заданы смещения на ее границе. Предполагалось, что мартенситный кристалл имеет форму прямого эллиптического цилиндра [145], причем реальному случаю соответствует малое отношение малой полуоси эллипса c к большой a [146] (рис. 3.22).

Центры эллипса и круговой области совпадают. Напряженное состояние во всех плоскостях (xy) одинаково. Выбранная модель позволила рассматривать данную задачу как плоскую и использовать для ее решения методы теории функций комплексного переменного [147].

Введем комплексные потенциалы Колосова–Мусхелишвили $\varphi(z)$, $\psi(z)$, где $z = x + iy$ — комплексная переменная, $\bar{z} = x - iy$ — сопряженная величина; $\bar{\varphi}$, $\bar{\psi}$ — функции, сопряженные φ , ψ соответственно. Формулы, определяющие напряжения в комплексной плоскости, имеют вид:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} + \sigma_{yy} &= 2[\varphi'(z) + \bar{\varphi}'(\bar{z})] = 4 \operatorname{Re} \varphi''(z), \\ \sigma_{xx} - \sigma_{yy} - 2i\sigma_{xy} &= 2[\bar{z}\varphi''(z) + \psi'(z)],\end{aligned}\tag{3.14}$$

где штрих — производная по z . Компоненты смещений выражаются через комплексные потенциалы следующим образом:

$$U(z) = u_x + u_y = \frac{1}{2\mu} [\chi\varphi(z) - z\bar{\varphi}'(z) - \bar{\psi}], \quad (3.15)$$

где $\chi = 3-4\nu$; ν — коэффициент Пуассона.

Параметры, относящиеся к включению, будем обозначать индексом B , а параметры окружающей включение круговой области матрицы — индексом A . Краевые условия для когерентного включения в комплексном представлении имеют следующий вид:

на поверхности включения S при $z = z_s$ (z_s — точка на контуре S)

$$\frac{1}{2\mu_A} [\chi_A \varphi_A - z\bar{\varphi}'_A - \bar{\psi}_A] - \frac{1}{2\mu_B} [\chi_B \bar{\varphi}'_B - \psi_B] = U_0(z), \quad (3.16)$$

$$f_A(z) = f_B(z), \quad (3.16a)$$

где f — усилия. Здесь $U_0 = u_x^0 + iu_y^0$ — свободные смещения материала при собственной дисторсии u_{ik} мартенситного превращения $u_i^0 = u_{ik}^0$.

Кроме краевых условий на границе раздела матрицы и мартенситного включения S необходимо задать условия на границе S^* замкнутого объема матрицы (зерно, кристаллит, включение), в котором образуется кристалл мартенсита, например, равенство смещений в этом объеме и его окружающем или отсутствие смещений на контуре S^* :

$$\chi_A \varphi_A = z\bar{\varphi}'_A - \bar{\psi}_A = 0 \quad \text{при} \quad z = z_{s^*}. \quad (3.17)$$

Так как упругая деформация в эллиптическом включении однородна, упругие смещения в области B могут быть представлены в виде:

$$U_B = N_B z + M_B \bar{z}. \quad (3.18)$$

В силу (3.16) на границе S выполняется соотношение

$$U_A(z_s) = U_0(z_s) - U_B(z_s) = N_A z_s + M_A \bar{z}_s = \frac{1}{2\mu_A} [\chi\varphi_A - z_s\bar{\varphi}'_A - \bar{\psi}_A]. \quad (3.19)$$

Определение напряженного состояния теперь сводится к определению функций φ_A , ψ_A , аналитических в области A вне эллиптического контура S и удовлетворяющих условиям (3.17) и (3.19), и функций φ_B , ψ_B , аналитических внутри эллипса B и удовлетворяющих на границе S условию (5).

Применим далее эффективный метод решения задачи для внешней относительно включения области A — конформное отображение области B переменной z на область вне единичного круга γ комплексной переменной ξ и нахождение искомых аналитических функций на плоскости ξ . Это конформное отображение задается функцией:

$$z = R(\xi + m\xi^{-1}). \quad (3.20)$$

Параметры R и m связаны с величиной большой и малой полуосей эллипса a и b соотношениями $R = (a + b)/2$, $m = (a - b)/(a + b)$. Концы большой оси эллипса при отображении (3.20) ($z = \pm R(1 + m)$) переходят в точки $\xi = \pm 1$, а концы малой оси $z = \pm iR(1 - m)$ — в точки $\xi = \pm i$.

Для потенциалов в области A находим:

$$\varphi_A = \frac{2\mu_A B_A}{\chi_A} \frac{1}{\xi}, \quad \psi_A = \frac{2\mu_B A_A}{\xi} + \frac{2\mu_A B_A}{\chi_B} \frac{1 + m\xi^2}{\xi(\xi^2 - m)}, \quad (3.21)$$

$$A_A = R(N_A + M_A), \quad B_A = R(N_A m + M_A).$$

С помощью найденных функций находятся напряжения и усилия на контуре со стороны матрицы. Находя усилия на контуре со стороны включения аналогичным методом и приравнявая их, находим недостающие коэффициенты.

Энергия деформации включения выражается через работу поверхностных сил, действующих на границе упругой области:

$$E_d = \frac{1}{2} \oint_S f U_0 dS = -\frac{1}{2} \operatorname{Re} i \oint U_0 dF = -\frac{1}{2} \oint \bar{U}(\xi_s) F(\xi_s) d\gamma. \quad (3.22)$$

При малом различии модулей упругости матрицы и включения и чисто сдвиговой деформации превращения $\epsilon_{12}^* \equiv s$ для энергии деформации эллиптического цилиндра в бесконечной матрице получаем известное выражение [148]

$$E_d = \frac{2\mu s^2}{1 - \nu} \left[\frac{4ac}{(a + c)^2} \right] v; \quad \text{при } a \gg c: E_d \approx A \left(\frac{c}{a} \right) \nu, \quad A = \frac{2\mu s^2}{1 - \nu}, \quad (3.23)$$

где $\nu = \pi a c$ — объем образующегося кристалла мартенсита.

Смещения на контуре включения γ , где $\xi = \xi_s = \exp(i\varphi)$ находятся по формуле

$$U_B(\xi_s) = A_B \xi_s + B_B \xi_s^{-1}. \quad (3.24)$$

Зная $U_B(\xi_s)$ можно найти φ_B , ψ_B , а также усилия на контуре.

Разлагая смещения U_i и функции φ_A , ψ_A на контуре включения в ряды Фурье по ξ_s из граничных условий, находим ненулевые коэффициенты разложений, а через них — усилия на обоих контурах. Окончательно, из (3.22) находится выражение для энергии включения в конечном замкнутом объеме размером $2R$, которое в общем случае можно записать в виде

$$E_{dR} = E_d + A_1 f(\nu/V) \nu, \quad (3.25)$$

где $A_1 = \alpha \mu s^2 / 2(1 + \chi)$, s — сдвиговая деформация превращения, α — численный коэффициент ≈ 1 , f — численная функция отноше-

ния объема включения v к объему матрицы $V = \pi R^2$. При $a \approx c$: $f(v/V) \approx (v/V)^2 + O(v/V)^2$, при $a \gg c$: $f(v/V) \approx (v/V) + O(v/V)$.

На основе полученного результата проанализируем влияние размерного эффекта для второй стадии мартенситного превращения. Изменение свободной энергии (на единицу длины кристалла), сопровождающее образование кристалла мартенсита в конечном объеме V равно [149]:

$$\Delta F = -\Delta f v + S s \gamma + A(c/a)v + A_1(v/V)v, \quad (3.26)$$

где Δf — разность удельных свободных энергий исходной и образующейся фаз; $S \approx 4a^2$ — площадь поверхности включения; γ — удельная энергия границы раздела фаз.

Критические размеры включения a^* , c^* определяются из условий:

$$\frac{\partial F}{\partial c} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial a} = 0. \quad (3.27)$$

С точностью до квадратичных членов по (R^*/R) , где

$$R^* = \beta a_0^* = \frac{8\beta A \gamma}{\pi(\Delta f)^2}, \quad \beta^2 = \frac{A_1}{A}, \quad (3.28)$$

получаем выражение для энергии критического зародыша:

$$F^* = \frac{16}{\pi} \frac{A \gamma^2}{\Delta f_{\text{эфф}}^2}, \quad \Delta f_{\text{эфф}} = \Delta f \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{R^*}{R} \right)^2 \right]. \quad (3.29)$$

Параметр a_0^* из уравнения (3.28) и $c_0^* = 4\gamma/\pi\Delta f$ — размеры критического зародыша в бесконечной матрице. В уравнении (3.29) введена эффективная разность удельных свободных энергий фаз $\Delta f_{\text{эфф}}$ с учетом размерного эффекта. При $R \gg R^*$ $\Delta f_{\text{эфф}} \rightarrow \Delta f$.

В рамках классической теории зарождения [150] температура атермического мартенситного превращения, T_M определяется как температура, при которой скорость зарождения достигает измеримой величины ($\Delta f = \Delta f^*$). В работе [146] предполагалось, что зародыш при охлаждении будет самопроизвольно расти до кристалла измеримых размеров, как только химическая движущая сила окажется достаточной для создания необходимой поверхностной энергии и энергии деформации ($\Delta F = 0$). Примем за условие реализации мартенситного превращения на стадии внутризеренной локализации достижение параметром Δf некоторого критического значения Δf^* . При достижении размера кристаллита R некоторого критического значения R^* эффективная разность свободных энергий фаз начнет существенно зависеть от R , быстро убывая с его понижением (рис. 3.23).

Подставляя в выражение (3.29) для $\Delta f_{\text{эфф}}$ значение R^* из уравнения (3.28) получаем следующее условие возникновения мартенситного

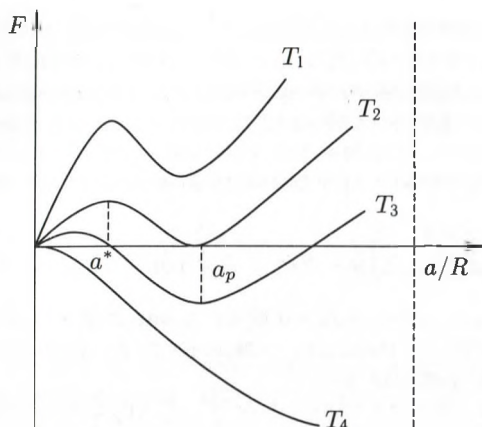


Рис. 3.23. Кривая зависимости свободной энергии кристалла мартенсита F от его размера a/R при равновесном отношении (c/a) и при различных температурах

кристалла в исходном кристаллите малого размера:

$$\Delta f_n \geq \Delta f - KR^{-1/2}, \quad (3.30)$$

где $K = k(A\gamma)^{1/2}$ и k — численный коэффициент.

Видно, что снижение движущей силы превращения из-за размерного эффекта обратно пропорционально $d^{1/2}$. Аналогичным образом в рамках подхода [148] будет снижаться и температура начала превращения T_M , и объемная доля мартенситной фазы при закалке до температуры $T_3 < T_M$. Мы получили зависимость (3.17), аналогичную соотношению Холла–Петча.

Из уравнения (3.29) можно найти критический размер R^{**} , начиная с которого возникновение мартенситного кристалла не будет происходить ни при каких условиях: $\Delta f_{эф} = 0$, если $(R^*/R^{**}) = 2$. Тогда с учетом (3.28):

$$R^{**} = 8\beta A\gamma \sqrt{2\pi (\Delta f)^2}. \quad (3.31)$$

Применительно к системе изолированных частиц исходной фазы наличие критического размера частицы, «запирающего» мартенситное превращение, R^* означает, что превращение будет проходить только в тех изолированных частицах исходной фазы, для которых $R > R^*$. Иными словами, склонность к превращению будет определяться наиболее крупными наночастицами, что подтверждается экспериментальными результатами, полученными ранее для сплавов Fe–Ni–В и Ti–Ni–Cu. Эта ситуация кардинальным образом отличается от превращения по эстафетному механизму в поликристалле, где определяющим является не наибольший, а средний размер зерна поликристаллического ансамбля [143].

Сопоставляя результаты, полученные для сплавов Fe–Ni–В и Ti–Ni–Cu, можно констатировать, что несмотря на очевидные различия (атермический, нетермоупругий характер мартенситного превращения в первом случае и термоупругий характер во втором), имеются заметные сходства. Во-первых, в обоих случаях наночастицы, окруженные аморфной матрицей, испытывают мартенситное превращение, начиная с крупных размерных фракций. Существует пределенный размерный интервал, для которого реализуется следующая закономерность: чем меньше размер частицы, тем выше вероятность того, что частица останется непревращенной. Во-вторых, существует критический размер наночастицы, начиная с которого мартенситное превращение полностью подавляется. Следует подчеркнуть, что конкретные значения размерных параметров, отмеченных выше, зависят, прежде всего, от химического состава и условий охлаждения сплавов. Как следует из экспериментов, полученные значения «запирающего» размера в сплавах Fe–Ni существенно выше «запирающего» размера в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ (16 нм). Это связано с несколькими причинами: иной температурный интервал превращения, иные условия упругой аккомодации. Но главным образом это связано с иной природой мартенситного превращения: нетермоупругое (атермическое и изотермическое) превращение в Fe–Ni и термоупругое превращение в Ti–Ni–Cu. Важным параметром, безусловно, является характер протекания аккомодационных процессов. Например, в порошинках, где, очевидно, аккомодационные процессы существенно облегчены, «запирающий» размер для чистого железа составляет 10 нм [142]. Если проэкстраполировать эти результаты на сплав с 29% Ni, то получим размер около 100 нм, что заметно ниже, чем в нанокристалле того же состава. В то же время условия подавления мартенситного превращения в нанокристаллите, окруженном аморфной матрицей, несколько иные, чем в нанокристаллите, окруженном такими же нанокристаллитами.

Аналогично приведенному выше теоретическому рассмотрению можно рассчитать критический размер мартенситного кристалла, в котором еще возможно двойникование (20–40 нм) или возможна реализация дислокационного механизма деформации [151]. Оценки показывают, что при малых размерах зерна легче образовываться двойникованному (атермическому) мартенситу: уже при $d < 1$ мкм следует ожидать подавления образования речного дислокационного мартенсита и образования вместо него двойникованного мартенсита.

Общепринято в настоящее время представление о гетерогенном зарождении мартенсита [136]. В реальных материалах, как правило, существует множество дефектов, около которых материал может представлять собой наномасштабные области новой фазы. Очевидно, что вблизи таких дефектов возможно гетерогенное зарождение мартенситных кристаллов. Каждая пластина вырастает из одного зародыша, представляющего собой дислокационную или иную дефектную конфи-

гурацию, существующую в исходной фазе выше температуры начала мартенситного превращения M_n . Для обычных крупнозернистых материалов концентрация зародышей мартенсита n_i считается величиной, не зависящей от размера зерна [140]. В материалах с нанокристаллической структурой это уже не так, и структурное состояние материала сильно зависит от размера кристаллитов $n_i = f(d)$.

3.3.3. Мартенситное превращение в однофазных нанокристаллах. Выше мы рассматривали условия протекания мартенситного превращения в изолированных наночастицах, разделенных аморфными прослойками, т. е. в условиях незавершенной кристаллизации для нанокристаллов третьего типа.

Совершенно иная картина мартенситного превращения наблюдается тогда, когда нанокристаллизация полностью завершилась и исходная фаза представляет собой статистический ансамбль нанозерен, контактирующих между собой и разделенных ГЗ. В этом случае наблюдается эстафетный механизм мартенситного превращения (эффект автокаталитичности), когда возникшие кристаллы мартенсита, заторможенные на границе зерна, стимулируют образование мартенситных кристаллов в соседнем зерне исходной фазы. Для нанокристаллических материалов условие прекращения развития каждого очага превращения имеет вероятностную природу и зависит от соотношения размера соседних зерен, протяженности и характера ГЗ и ряда других факторов.

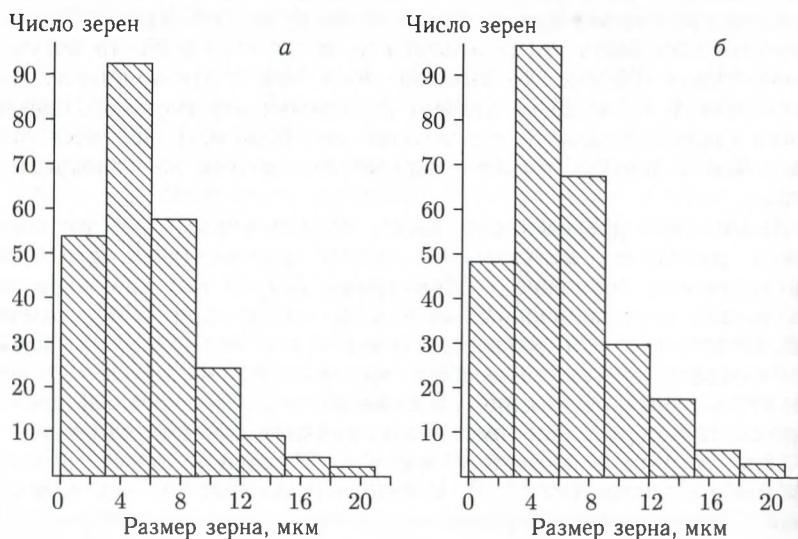


Рис. 3.24. Гистограммы распределения по размерам зерен γ -фазы в сплаве Fe-32% Ni до превращения (а) и зерен γ -фазы, претерпевших мартенситное превращение после охлаждения до 77 К (б)

На рис. 3.24 представлены гистограммы распределения по размерам зерен исходной γ -фазы в сплаве Fe-32% Ni до превращения (а) и зерен, претерпевших мартенситное превращение после охлаждения до 77 К (б) [152]. Доля превращенного объема составила 22%. Видно, что характер гистограммы, описывающей превращенные зерна, аналогичен характеру гистограммы, описывающей зерна исходной фазы. Более того, средний размер превращенных зерен ($d_{\text{ср}} = 6,1$ мкм) практически совпадает со средним размером зерен исходной γ -фазы ($d_{\text{ср}} = 5,8$ мкм). Если бы превращение начиналось в самых крупных зернах, то гистограмма на рис. 3.24, б носила бы резко асимметричный характер и максимум превращенных зерен приходился бы на самые крупные зерна исходной фазы. Подобие гистограмм на рис. 3.24 со всей очевидностью показывает, что именно средний размер зерна поликристаллического ансамбля контролирует склонность материала к мартенситному превращению. Электронномикроскопический анализ структуры по завершении превращения подтвердил это заключение [152]. Часто наблюдалось мартенситное превращение в более мелких зернах, в то время как более крупные зерна аустенита оставались непревращенными.

Если рассматривать зависимость доли превращенного объема M от $d_{\text{ср}}$ исходной фазы для сплавов Fe-Ni, то хорошо видно (рис. 3.25), что для каждого сплава существует некоторый средний размер зерна

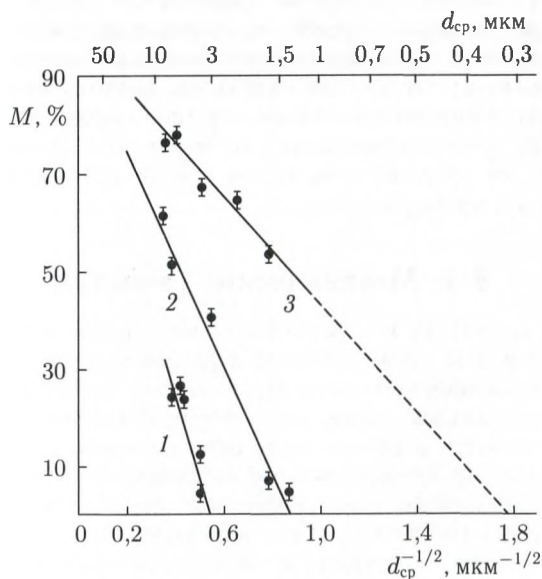


Рис. 3.25. Экспериментально установленные зависимости доли превращенного объема M от среднего размера зерна $d_{\text{ср}}$ исходной γ -фазы; 1 — сплав с 32% Ni, 2 — сплав с 30% Ni, 3 — сплав с 29% Ni

d^* , соответствующий полному «запираанию» мартенситного превращения. В рамках «эстафетного» механизма протекания мартенситного превращения [153, 154] зависимость M от $d_{\text{ср}}$ и выражение для величины d^* могут быть аналитически описаны в виде следующих соотношений [155]:

$$M = M_0 - K_M d_{\text{ср}}^{-1/2}, \quad (3.32)$$

$$d^* = \left[\frac{K}{T^* - T_3} \right]^2, \quad (3.33)$$

где $M_0 = K_1(T^* - T_3)$, T^* — температура термодинамического равновесия равновесия γ - и α -фаз (с точностью до коэффициента), T_3 — конечная температура закалки, K , K_1 и K_M — константы.

Зависимости (3.32) и (3.33) удовлетворительно описывают экспериментальные результаты (рис. 3.25). Физический смысл критического среднего размера зерна d^* , соответствующего полному подавлению превращения, становится понятным из нижеследующего.

В зернах исходной фазы, размер которых ниже критического, могут возникать только такие мартенситные кристаллы, которые не способны инициировать достаточно высокие аккомодационные напряжения, необходимые для образования мартенситного кристалла в соседнем зерне. Иными словами, «эстафета» прерывается. Распределение зерен по размерам в поликристаллическом ансамбле и, соответственно, вероятность встретить зерно достаточно большого размера в процессе «эстафеты» носят статистический характер, поэтому критическим параметром служит именно средний размер зерна исходной фазы. Строго говоря, в рамках автокаталитического механизма превращения надо рассматривать не средний, а наиболее часто встречающийся размер (моду) исходного нанокристалла.

3.4. Механические свойства

Проблема прочности и пластичности материалов занимает главенствующее положение применительно к разработке новых конструкционных и функциональных материалов нового поколения, поскольку надежная эксплуатация последних требует обеспечения достаточной несущей способности и обеспечения определенного запаса прочности и сопротивления катастрофическому разрушению. Интенсивные разработки в области наноструктурного материаловедения сопровождались широким изучением прочности наноматериалов, поскольку сразу же было обнаружено значительное повышение прочности (твердости) и уменьшение пластичности этих объектов. Наиболее полно анализ механических свойств наноматериалов представлен, на наш взгляд, в обзоре [156]. Оказалось также, что традиционный дислокационный подход для объяснения основных закономерностей механического

поведения, требует значительных корректировок. Все вышесказанное в полной мере относится к нанокристаллам, полученным контролируемым отжигом аморфного состояния, которое, в свою очередь, было реализовано, главным образом, закалкой из расплава.

3.4.1. Изменение механических свойств при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое. Измерения микротвердости проводились как для однокомпонентных нанокристаллов Se [157], так и для однофазных (NiZr_2 [введение: 16]) и многофазных (Ni-P [46], Fe-Si-Me-B [158]) систем. Общая закономерность заключается в том, что после образования нанокристаллов в аморфной матрице микротвердость, как правило, растет. Иными словами, твердость наноструктурного состояния за редкими исключениями выше, чем у соответствующего аморфного. Обобщенные данные приведены в табл. 3.3 [введение: 16]. При сравнении аморфного и нанокристаллического состояний следует, однако, иметь в виду, что кристаллизация ведет к существенному (до 50 %) возрастанию упругих модулей [19]. Последнее может явиться основной причиной столь резкого увеличения твердости, хотя физически более оправданная величина $HV(\sigma_T)/E$ может при кристаллизации и снижаться. В работе [159] подчеркивается сходство механического поведения полностью аморфных металлических материалов и аморфных материалов, содержащих нанокристаллические выделения второй фазы.

Таблица 3.3. Значения твердости (ГПа) некоторых нанокристаллов, полученных методом кристаллизации аморфного состояния, в сравнении с аморфным и крупнокристаллическим состоянием

Материал	Наноструктурное состояние	Аморфное состояние	Крупнокристаллическое состояние
Ni-P	10,4 (9 нм)	6,5	11,3 (120 нм)
Se	0,98 (8 нм)	0,41	0,34 (25 нм)
Fe-Si-B	11,8 (25 нм)	7,7	6,2 (1 мкм)
Fe-Cu-Si-B	9,8 (30 нм)	7,5	7,5 (250 нм)
Fe-Mo-Si-B	10,0 (45 нм)		6,4 (200 нм)
NiZr	6,5 (19 нм)		3,8 (100 нм)

И в том, и в другом случае наблюдаются аномально высокие значения предела текучести при комнатной температуре, механическая нестабильность (деформационное разупрочнение), низкая прочность и сверхпластичность или вязкое течение при повышенных температурах. Поскольку малые кристаллические частицы, как правило, не участвуют в пластическом течении, их роль в упрочнении аморфной матрицы сводится по существу к двум эффектам: к торможению полос сдвига, локализованных в аморфной матрице, и к изменению

химического состава аморфной матрицы (главным образом, к повышению в ней концентрации атомов-металлоидов, способствующих упрочнению).

При более детальном рассмотрении оказывается, что эффект упрочнения зависит от метода, используемого для изменения размера зерна; в частности обнаруживается тенденция к некоторому смягчению нанофазных материалов при измерении твердости тех образцов, где размер зерна варьировался путем последующего отжига. Несколько исследований показали, что когда отдельные образцы подвергаются отжигу для увеличения размера зерна, может происходить начальное упрочнение и последующее, разупрочнение. Такие эффекты наблюдались в нанофазных меди и палладии [160], TiAl [161] и NiP [162]. Были высказаны предположения, что это связано со снижением пористости компактированных нанокристаллов, с переходом границ зерен от неравновесных к равновесным конфигурациям, с локальной структурной релаксацией.

Целесообразно отдельно рассматривать аморфные сплавы типа металл–металлоид и типа металл–металл. В первом случае при кристаллизации возникают бориды, карбиды, силициды и другие высокопрочные фазы, связанные с присутствием в аморфной матрице атомов-металлоидов. Соответственно, прочность и твердость этих сплавов при появлении кристаллических фаз существенно возрастает. В особой степени этот эффект проявляется при наличии в структуре боридов. Рассмотрим в качестве примера изменение твердости в процессе кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$.

На рис. 3.26 представлена зависимость микротвердости HV от температуры отжига t при постоянном времени выдержки. Видно, что в интервале $440\text{--}480^\circ\text{C}$ наблюдаются два четких максимума, соответствующих почти двукратному возрастанию твердости.

Как показали электронномикроскопические эксперименты, после отжига, соответствующего первому максимуму твердости HV , в аморфной матрице существует высокая плотность дисперсных кристаллических частиц (по всей видимости, $\alpha\text{-Fe}$ или твердого раствора $\alpha\text{-Fe-Cr}$) (рис. 3.27, а). Интересно, что первый максимум твердости HV соответствует температуре отжига, которая ниже температуры кристаллизации 480°C , установленной калориметрически. Изолированные нанокристаллы, появление которых обуславливает эффект упрочнения, соответствуют ранним стадиям кристаллизации. Оптимальное соотношение между объемной долей, размером и характером распределения кристаллической фазы в аморфной матрице приводит к максимуму твердости. Причем этому, видимо, в какой-то степени способствует и то, что на ранней стадии образования α -фазы в ней содержится повышенное количество атомов бора.

Резкое снижение микротвердости по мере увеличения температуры отжига на рис. 3.26 связано с огрублением и увеличением объемной

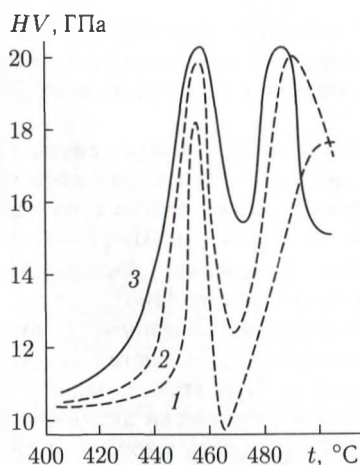


Рис. 3.26. Зависимость микротвердости HV от температуры отжига $t_{отж}$ в области кристаллизации аморфного сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$: 1 — выдержка 1 мин; 2 — 10 мин; 3 — 100 мин

доли α -фазы и, возможно, со снижением до равновесной концентрации в ней атомов бора. Наблюдающийся затем второй резкий пик твердости HV обусловлен появлением в структуре дисперсных боридов, которые образуют с α -фазой характерные колонии сферолитов (рис. 3.27, б).

Все аморфные сплавы типа металл–металлоид становятся хрупкими после термических воздействий в области температур заметно ниже T_k . В этой связи установленные выше аномалии микротвердости на стадии перехода из аморфного состояния в кристаллическое обнаруживаются

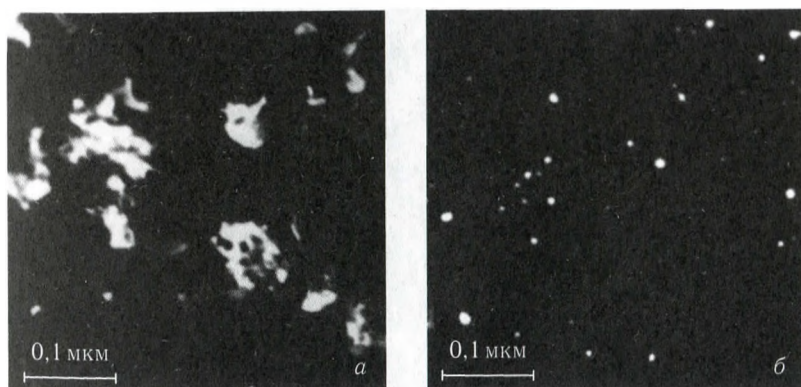


Рис. 3.27. Структура сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, соответствующая первому (а) и второму (б) максимуму твердости HV на рис. 3.25: а — темное поле в рефлексе α -Fe; б — светлое поле

на фоне практически нулевой пластичности этих материалов. В этой связи прочность на разрыв не демонстрирует столь высоких значений, как микротвердость, поскольку разрушение происходит по существу в упругой области.

Низкая пластичность нанокристаллов связана с подавлением процессов зарождения и движения дислокаций из-за малого размера зерна. Тем не менее, ряд многофазных сплавов с наноструктурой, например алюминиевые сплавы Al-Mn-Li и Al-Cr-Ce-Co, полученные кристаллизацией аморфного состояния, обнаружили сочетание высокой прочности и хорошей пластичности [163].

Неблагоприятные эффекты, связанные с охрупчиванием, можно в какой-то степени преодолеть, подвергая аморфные сплавы нагреву с очень высокой скоростью. При этом, с одной стороны, мы в определенной степени подавляем термически активируемые процессы, лежащие в основе отпускной хрупкости аморфного состояния, и, с другой стороны, увеличиваем число зародышей кристаллизации, способных к последующему росту, что, в конечном счете, ведет к диспергированию продуктов кристаллизации. Были проведены эксперименты на сплаве $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{V}_{15}$ [глава 2: 2]. При этом ленту аморфного сплава нагревали с помощью прямого пропускания электрического тока. Реализуемая скорость нагрева составляла порядка 10^3 град/с, что приводило к существенному измельчению продуктов кристаллизации (рис. 3.28) и частичному сохранению той пластичности, которая была свойственна исходному аморфному состоянию (рис. 3.29).

Мысль о том, что кристаллизация может частично восстанавливать пластичность, свойственную аморфному состоянию, была высказана в работе [164], где были проведены соответствующие эксперименты на аморфных сплавах (Fe, Co, Ni)-B. Как и в любых других аморфных

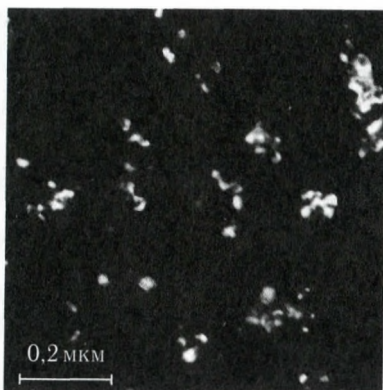


Рис. 3.28. Структура частично закристаллизовавшегося сплава Fe-Cr-B, нагретого со скоростью порядка 10^3 град/с с помощью прямого пропускания электрического тока через образец. Темное поле в рефлексе α -железа

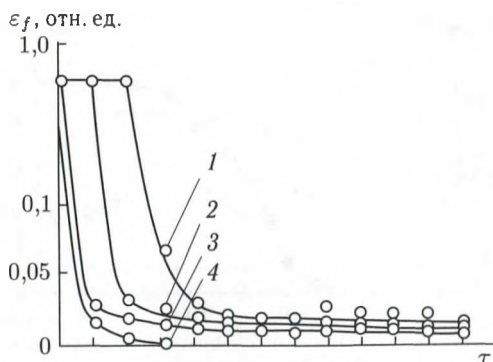


Рис. 3.29. Зависимость пластичности ϵ_f сплава $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ от длительности τ пропуска электрического тока различной величины через образец: 1 — 5,4 А; 2 — 5,7; 3 — 6,0; 4 — 6,3

сплавах, подверженных отпускной хрупкости, в одном из этих материалов — сплаве $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ отжиг при 360°C приводит к резкому снижению напряжения разрушения при одноосном растяжении и к практически полному исчезновению пластичности (рис. 3.30). Одновременно с появлением первых дисперсных частиц α -железа по мере увеличения длительности отжига значение σ_p начинает снова расти.

Максимальное значение σ_p частично кристаллизованного сплава зависит от микроструктуры, температуры отжига (рис. 3.30), а также от температуры испытания. Важным обстоятельством является то, что в сплаве с оптимальным содержанием частиц α -железа, хрупкое разрушение сменяется на микроскопически вязкое. Здесь, как и в закаленном аморфном состоянии, появляются признаки характерного

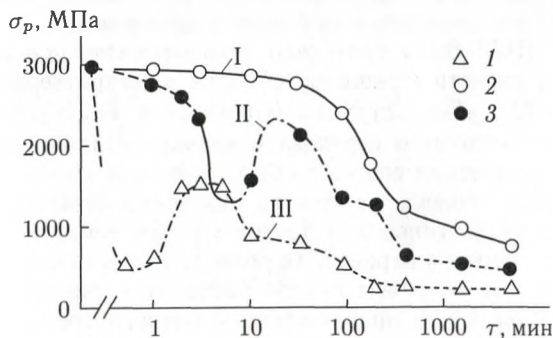


Рис. 3.30. Зависимость напряжения разрушения σ_p для сплава $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ от времени отжига при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1 — 380 ; 2 — 360 ; 3 — 290 ; I — аморфное состояние; II — частично кристаллическое; III — полностью кристаллическое

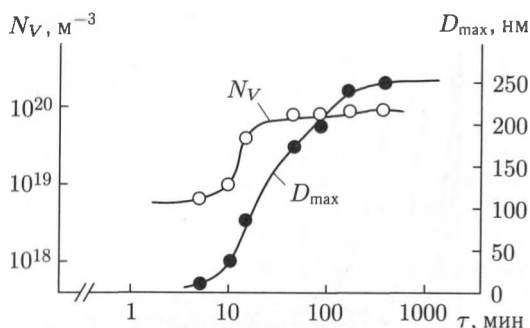


Рис. 3.31. Объемная плотность N_V кристаллов α -железа и максимальный размер кристаллов D_{max} в зависимости от времени отжига при 360°C

«венного» узора на поверхности разрушения. Из сравнения рис. 3.31 (где представлено изменение структурных параметров аморфно-нанокристаллического состояния по мере увеличения длительности отжига при 360°C в том же самом сплаве $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$) и данных, приведенных на рис. 3.30, можно заключить, что максимальному значению σ_p соответствует объемная плотность кристалликов α -железа с максимальным размером частиц 80 нм.

Более длительный отжиг (как видно из рис. 3.30) приводит к снижению σ_p и пластичности. Этот эффект, как считают авторы работы [164], связан с увеличением объемной доли частиц кристаллической фазы, не содержащей бор. При этом возрастает концентрация бора в аморфной матрице, что, видимо, блокирует миграцию избыточного свободного объема. Кроме того, возрастают локальные поля напряжений из-за изменения удельного объема. Интерференция внутренних и внешних растягивающих напряжений также может внести определенный вклад в склонность к хрупкому разрушению.

В работе [165] было проведено экспериментальное исследование механических свойств (трещиностойкости и микротвердости) аморфных сплавов $\text{Co}_{75,4}\text{Fe}_{3,5}\text{Cr}_{3,3}\text{Si}_{17,8}$ (сплав 1) и $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ (сплав 2) на стадии их частичного перехода в нанокристаллическое состояние в процессе термических воздействий. С помощью метода микроиндентирования [166] удалось установить поведение вязкости разрушения (K_{Ic}) в ранее недоступном для других методов температурном интервале от вязко-хрупкого перехода (в области существования аморфного состояния) до определенных стадий нанокристаллизации. В экспериментах на сплаве 1 при приближении к температуре кристаллизации ($T_k = 823 \text{ K}$) наблюдается увеличение K_{Ic} (рис. 3.32, а). Ранее было установлено, что для этого сплава и в том же самом интервале температуры существует область заметного снижения микротвердости [167]. Таким образом, в некотором диапазоне температур отжига сплава 1 обнаружен эффект пластификации (снижение K_{Ic} при существенном

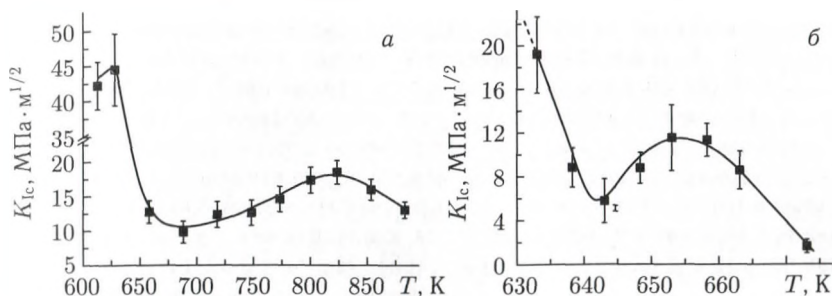


Рис. 3.32. Поведение трещиностойкости K_{IC} при термической обработке сплава 1 (а) и сплава 2 (б)

снижении HV). Аналогичный, но более существенный пластифицирующий эффект наблюдался и в сплаве 2 (максимум при температуре отжига 653 К) (рис. 3.32, б).

На рис. 3.33 продемонстрированы графики зависимостей трещиностойкости от структурных параметров исследованного сплава 2. Электронномикроскопические исследования показали заметное увеличение размера и объемной плотности дисперсных наночастиц α -фазы (ОЦК) в области обнаруженной аномалии механического поведения. Видно что, характерный размер частиц, при котором зафиксирован максимум параметра K_{IC} соответствует 110–120 нм при объемной плотности $1,3 \text{ мкм}^{-3}$ кристаллической фазы.

Обнаруженное явление пластификации обусловлено, по-видимому, эффективным торможением квазихрупких трещин, возникших и растущих в аморфной матрице в результате приложения внешней нагрузки. Возможные механизмы торможения распространяющихся тре-

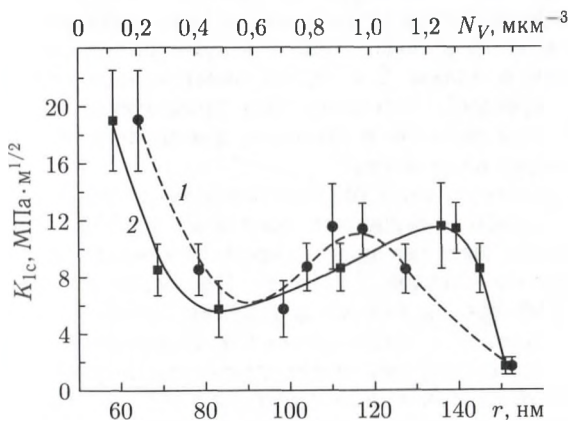


Рис. 3.33. Зависимость трещиностойкости от размера кристаллических частиц (1) и их объемной плотности (2)

щин в различных материалах подробно проанализированы в монографии [168]. К сожалению, поведение трещин в аморфных и нанокристаллических сплавах не нашло своего отражения в этой, безусловно, очень интересной книге. Более того, рассмотренные там механизмы торможения не могут быть непосредственно использованы для объяснения обнаруженного эффекта. Проведенное теоретическое и экспериментальное рассмотрение позволило предложить новый оригинальный механизм торможения развивающихся квазихрупких трещин в аморфно-нанокристаллическом состоянии [165]. На рис. 3.34 показано характерное электронномикроскопическое изображение растущей трещины в сплаве 2 после контролируемого отжига 653 К, 1 ч. Видно, что трещина оканчивается в области наночастицы, которая как бы является непреодолимым препятствием на пути распространения трещины. Установлено, что торможение трещины происходит, вероятнее всего, не на межфазной границе «нанокристалл-аморфная матрица» (обе фазы имеют в нашем случае близкие значения модуля Юнга),



Рис. 3.34. Торможение трещины на частице

а в окрестности наночастицы при подходе к ней. Это связано с тем, что вокруг каждой наночастицы образуется атмосфера атомов бора и кремния, имеющих в значительном количестве в аморфном сплаве, но слабо растворимых в нанокристаллической фазе. Модуль Юнга подобной атмосферы существенно выше, чем в аморфной матрице, где распространяется квазихрупкая трещина. Это, очевидно, должно привести к эффекту замедления или полного торможения [168]. Доказательством этого вывода служит, например, тот факт, что эффект пластификации в сплаве 2 с бором значительнее, чем в сплаве 1, где имеется кремний, поскольку бор практически не растворяется в нанокристаллах α -Fe-Ni и образует, следовательно, более мощные атмосферы вокруг наночастиц.

Таким образом, именно сосуществование аморфной и кристаллической фаз способно обеспечить некоторый рост пластичности. Как только аморфная матрица полностью закристаллизовалась, пластичность оказывается близкой к нулевой. Обсуждая причины пластифицирующего эффекта на стадии выделения кристаллов α -Fe, авторы работы [164] пришли к заключению, что межфазные границы аморфной и кристаллической фаз могут стать при определенных условиях эффективными источниками свободного объема, необходимого для успешного протекания процессов пластической деформации. Интересно отметить, что аналогичные эффекты можно реализовать в механической смеси корундового порошка и соответствующей смазки.

Бликие по своей сути эффекты наблюдались при отжиге аморфных сплавов Ni-Ti-B [169], где на ранних стадиях отжига в интервале 260–375 °С происходит релаксационное охрупчивание, а затем по мере увеличения продолжительности отжига, когда наступают ранние стадии кристаллизации, происходит частичное восстановление пластичности. Оптимальная структура также содержит дисперсные (20–40 нм) выделения кристаллической фазы, которые способствуют, по мнению авторов работы [169], более однородному развитию процессов пластической деформации в аморфной матрице. Дальнейший отжиг, как и в случае сплавов Fe-B, приводит к укрупнению кристаллов и исчезновению пластифицирующего эффекта.

В последнее время появляются работы по исследованию нанокристаллов, полученных кристаллизацией массивных металлических стекол [170, введение: 33]. Результаты разработки новых наноструктурных и аморфно-наноструктурных материалов (на основе объемно-аморфизирующихся аморфных сплавов) с повышенными упругими, демпфирующими и усталостными свойствами представлены в [170]. В [введение: 33] приводятся механические свойства объемных сплавов ($Zr_{55}Ni_5Cu_{30}Al_{10}$ и $Zr_{53}Ti_5Ni_{10}Cu_{20}Al_{12}$). Проводились испытания на сжатие при комнатной температуре. В аморфно-нанокристаллическом состоянии эти сплавы проявляют значительную для таких материалов пластичность. Найдено, что как прочность, так и деформация до разрушения возрастают при увеличении объемной доли нанокристаллической структурной составляющей.

Изменение механических свойств при кристаллизационном нагреве аморфных сплавов типа металл-металл носит несколько иной харак-

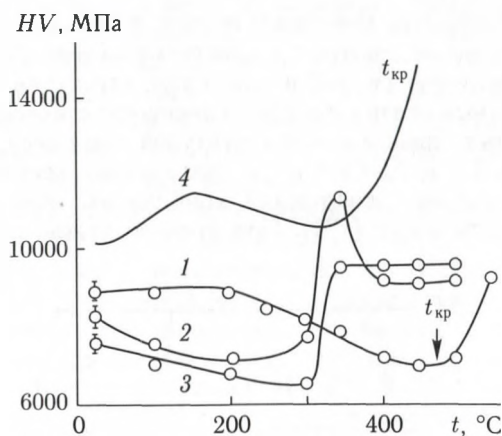


Рис. 3.35. Влияние температуры отжига в течение 1 ч на микротвердость аморфных сплавов $Co_{80}Mo_xCr_{10-x}Zr_{10}$ (1–3) и сплава $Co_{70}Fe_5Si_{15}B_{10}$ (4): 1 — $x = 0$; 2 — $x = 2$; 3 — $x = 10$

тер. Рассмотрим их на примере аморфных сплавов Co–Mo–Cr–Zr [171]. Прежде всего, следует отметить, что исходная твердость этих сплавов заметно ниже, чем у аморфных сплавов типа металл–металлоид с металлической основой, близкой по природе. На рис. 3.35 представлено изменение микротвердости в зависимости от температур отжига для аморфных сплавов $\text{Co}_{80}\text{Mo}_x\text{Cr}_{10-x}\text{Zr}_{10}$, а также для сравнения — для аморфного сплава типа металл–металлоид $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Видно, что в отличие от сплава типа металл–металлоид, где наблюдается резкий рост значения микротвердости на стадии кристаллизации, в сплавах типа металл–металл может происходить либо незначительное увеличение, либо отсутствие сколько-нибудь значимых измерений микротвердости. Более того, в ряде сплавов этого типа кристаллизация приводит к снижению прочности [172].

Вместе с тем, в тех случаях, когда различие модуля упругости аморфной и кристаллической фаз достаточно велико, при кристаллизации наблюдается, как и в сплавах типа металл–металлоид, весьма ощутимый прирост прочностных характеристик. Примером может служить кристаллизация аморфных сплавов Cu–Zr, ведущая к увеличению почти на 25 % значения σ_p при одноосном растяжении при комнатной температуре [173].

Практически все сплавы типа металл–металл обладают слабой склонностью к отпускной хрупкости, так что температура порога охрупчивания t_x часто совпадает с температурой кристаллизации или даже бывает выше нее. Это можно видеть на примере все тех же сплавов Co–Mo–Cr–Zr (рис. 3.36). Значение t_x для них заметно выше, чем для сплава Co–Fe–Si–B. Так, например, значение t_x для сплава $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ составляет 475 °C, что более чем на 100 °C выше, чем в сплаве $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Появление первых небольших количеств кристаллической фазы не приводит к заметному изменению пластических свойств. Однако имеются сообщения о том, что путем отжига можно создать пластичный сплав с аморфно-нанокристаллической структурой. Ряд многофазных сплавов с наноструктурой (например, алюминиевые сплавы Al–Mn–Ln и Al–Cr–Ce–Co, полученные кристаллизацией из аморфного состояния, обнаружили комбинацию высокой прочности и хорошей пластичности [174]. При этом возможно не только резко

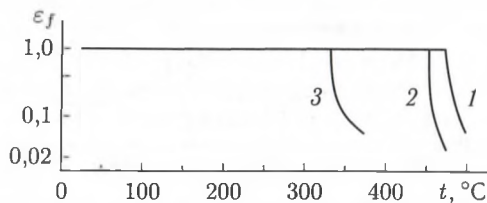


Рис. 3.36. Влияние температуры отжига в течение 1 ч на пластичность аморфных сплавов $\text{Co}_{80}\text{Mo}_{10}\text{Zr}_{10}$ (1), $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{10}$ (2) и $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (3)

повысить пластичность, но и перевести сплав в состояние сверхпластичности [175].

В работе [176] исследовался механизм деформации сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ в микро- и нанокристаллическом состояниях, полученного из аморфного состояния с помощью различных термических обработок. Статья [176] была опубликована в 1983 г., когда еще не было введено понятия нанокристаллических материалов, поэтому авторы пишут об изучении микрокристаллического сплава. После закалки из жидкого состояния сплав $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ отжигался при температуре 563 К в течение 46 и 63 ч. При отжиге в течение 63 ч сплав переходил в микрокристаллическое состояние с размером зерна 0,5 мкм, и становился хрупким. При отжиге в течение 46 ч АМС переходил в нанокристаллическое состояние с размером зерна приблизительно 5 нм, и такой материал сохранял пластичность. При этом сохранялась небольшая доля (не более 5%) аморфной фазы.

В нанокристаллах наблюдалось локализованное пластическое течение, полностью подобное тому, что происходит в металлических стеклах. Для изучения структуры и морфологии ступенек, вызванных выходом полос сдвига на поверхность образцов, проводились изгибные испытания при 78 К и комнатной температуре. На растянутой поверхности образцов, как правило на ступеньках выхода полос на свободную поверхность, образуются микротрещины при 78 и 300 К. Установлено, что сдвиговая деформация в полосах сдвига в нанокристаллах до раскрытия трещин значительно меньше, чем в аморфных. На сжатой поверхности изгибаемых образцов полосы сдвига образовывались позже, чем на растянутой поверхности. В нанокристаллических образцах, деформированных при комнатной температуре, следы выхода полос сдвига на поверхность, в отличие от аморфных, являлись волнистыми, короткими и часто пересекались. Ступеньки являлись сглаженными. Пересекающиеся следы выхода полос являются следствием возникновения вторичных сдвиговых процессов при комнатной температуре. После деформации при 78 К в нанокристаллах наблюдались четкие поверхностные ступеньки, подобные тем, что наблюдались в аморфных сплавах, из которых они были получены.

В работе [177] изучался возникающий на поверхности образцов деформационный рельеф. Он наблюдался на всей поверхности нанофазных образцов и имел незначительную величину ступеньки рельефа. Было сделано заключение, что он отражает гомогенный характер пластической деформации в нанокристаллическом состоянии сплавов Fe-Cu-Si как в условиях ползучести, так и при активном растяжении в интервале температур испытания 573–773 К. Однако при активном растяжении деформационные полосы расположены в двух направлениях под углом 45° к оси растяжения, а при ползучести они мелкие и извилистые, а расположены почти перпендикулярно оси образца.

Помимо микротвердости для ряда нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, построены диаграммы растяжения

и определены значения предела текучести и предела прочности на растяжение [введение: 16, 178, 179]. В [178] для получения диаграммы растяжения были использованы проволоочные образцы, и рассчитанный по их сечению предел прочности для сплава FeCuNbSiB оказался значительно выше (2,18 ГПа), чем для ленточных образцов соответствующего сплава в [179]. Из приведенных в [179] данных следует, что сплав в аморфном состоянии может иметь предел прочности и выше (Fe-Cu-Nb-Si-B), и ниже (Fe-Co-Si-B) значения предела прочности соответствующего нанокристаллического сплава. Пластичность же, по данным [179], при переходе аморфного сплава в нанокристаллическое состояние всегда возрастает.

3.4.2. Зависимость микротвердости и предела текучести от размера нанозерен. Как правило, снижение размера зерна до нанометрических значений приводит к 4–5-кратному возрастанию твердости и предела текучести. Это непосредственно вытекает из хорошо известной и неоднократно экспериментально опробованной зависимости твердости или предела текучести (в общем случае — деформирующего напряжения) от размера зерна (соотношение Холла–Петча) [введение: 20] (рис. 3.37):

$$HV(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + k_y d^{-1/2}, \quad (3.34)$$

где HV — твердость, σ_T — предел текучести, H_0 — твердость тела зерна, σ_0 — внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна, k_y — коэффициент пропорциональности и d — средний размер зерна.



Рис. 3.37. Зависимость предела текучести от размера зерна в материале: 1, 2 — экспериментальные зависимости в области нарушения закона Холла–Петча — 3 [180]

Уменьшение размера зерна на два порядка (от 1 до 10^{-2} мкм) позволяет ожидать увеличения предела текучести и твердости не менее чем на порядок величины. Если проэкстраполировать эту зависимость до предельно достижимых размеров зерен (см. рис. 3.37), то можно достичь теоретической прочности на сдвиг. Методом нанокристаллизации аморфного состояния можно получить материалы с предельно

малым размером зерна. Поэтому результаты измерения микротвердости в нанокристаллах третьего типа позволили установить выполнимость соотношения Холла–Петча для предельно достижимых размеров зерен нанометрового диапазона.

Нанокристаллы Cu, Pd и Ag [181] с размером зерна от 5 до 60 нм, полученные компактированием ультрадисперсных порошков, показали значения твердости в 2–5 раз выше, чем у образцов с обычным размером зерна. Более того, твердость нанокристаллической меди превосходила твердость холоднокатаной крупнозернистой меди [160].

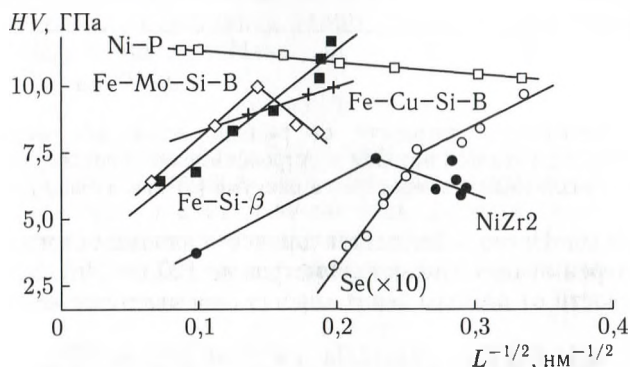


Рис. 3.38. Зависимость твердости от размера зерна для нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния

На рис. 3.38 представлена информация о зависимости величины HV от размера зерна для нанокристаллов, полученных отжигом аморфного состояния [введение: 16]. Можно отчетливо наблюдать принципиально различный характер зависимостей HV . Для нанокристаллов Fe–Cu–Si–B соотношение Холла–Петча носит обычный характер вплоть до размера нанокристаллов 25 нм. Для сплава Fe–Mo–Si–B существует критический размер зерна (47 нм), ниже которого характер зависимости становится аномальным. Характерный максимум на зависимости микротвердости от размера нанозерна наблюдался и для нанокристаллов Ni–W, полученных методом электроосаждения (рис. 3.39) [182]. Аномальное поведение керамических материалов по мере снижения размера зерна вплоть до $L_{\min} \approx 1$ мкм подробно проанализировано в работе [183].

Аналогичное поведение наблюдается также для однофазного нанокристаллического NiZr_2 интерметаллического соединения NiZr_2 с критическим размером зерна равным приблизительно 19 нм [184].

Изучение зависимости микротвердости нанокристалла NiP от размера зерна проведено в работе [46]. Также ставилась задача определить критический размер зерна, начиная с которого нарушается зависимость Холла–Петча [46]. Однако, оказалось, что для NiP аномальная зави-

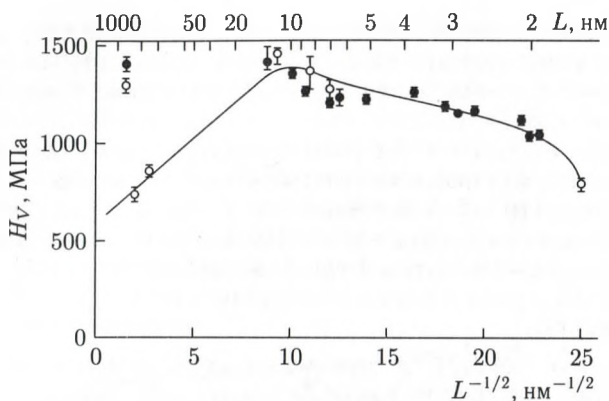


Рис. 3.39. Зависимость твердости от размера зерна для нанокристалла Ni-25 ат. % W, полученного методом электроосаждения и последующего отжига при различных температурах в вакууме (○) или на воздухе (●)

симось Холла–Петча наблюдается для всего нанометрового диапазона размеров зерен от нескольких нанометров до 120 нм [46]. Зависимость микротвердости от размера зерна хорошо описывается соотношением:

$$HV = 11,8 \text{ (ГПа)} - 4,0 \text{ (ГПа} \cdot \text{нм}^{1/2}) d^{-1/2} \text{ (нм}^{-1/2}). \quad (3.35)$$

Видно, что зависимость (3.35) представляет собой по существу обратное соотношение Холла–Петча.

В работе [185] также изучалось поведение напряжения разрушения и предельной деформации до разрушения в зависимости от масштаба структуры нанокристаллических Ni-P сплавов с размерами зерен от нескольких до ста нанометров. Обсуждаются изменения этих свойств в зависимости от объемной доли и удельной площади МГ. Образцы с разными размерами зерен были получены при помощи изменения условий термообработки аморфного прекурсора (табл. 3.4). Средние размеры образцов определялись по ширине половины максимума амплитуды рентгеновских дифракционных линий, а также с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии.

Как и в случае аморфных сплавов для испытания нанокристаллов была использована методика изгибных испытаний для образцов с полукольцевой формой, принимаемой ими в процессе нанокристал-

Таблица 3.4. Структурные характеристики исследованных сплавов Ni-P [185]

Образец	A	B	C	D	E	F	G	H
$T, \text{ K}$	593/12	599/9	608/4,3	618/4	628/35	643/3	653/3	693/7,7
$t, \text{ мин}$								
$D, \text{ нм}$	8	13	20	44	52	68	85	107

лизации [1]. Образцы для изгибных испытаний представляли собой сегменты (полоски) шириной 2,5 мм и толщиной 0,03 мм, вырезанные из аморфной ленты. После отжига при заданных условиях образцы в виде полукольца, имеющим внешний диаметр 5 мм, помещались между параллельными пластинами и проводились испытания на сжатие со скоростью сближения пластин 0,25 мм/с при комнатной температуре. Величина результирующей силы F изгибаемого образца записывалась как функция расстояния между пластинами S . Для изгибных испытаний аморфных сплавов соотношение между силой, действующей на пластины, и расстоянием между ними в упругой и пластической области хорошо известно (например, [186]). Относительная деформация до разрушения ε_f определяется как:

$$\varepsilon_f = t/(S_f - t), \quad (3.36)$$

где t — толщина ленты, S_f — расстояние между пластинами в момент разрушения. На зависимости $F(S)$ не было найдено отклонения от упругого поведения, т. е. напряжение образцов происходило макроскопически хрупко при напряжениях ниже предела текучести.

Напряжение разрушения определялось через максимальное усилие при разрушении:

$$\sigma_f = F_f/wt, \quad (3.37)$$

где w — ширина ленты. Напряжение разрушения и деформация до разрушения увеличивались практически линейно при уменьшении размера зерна. Был сделан вывод, что обнаруженная в работе зависимость связана с измеренным увеличением свободного объема в межфазных границах.

На графиках рис. 3.40 нанесены данные для нанокристаллов, полученных отжигом аморфного состояния $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ [187], $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ [188] и $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ [189] (в, з), а также для нанокристаллов, полученных другими методами (а, б). Результаты для микротвердости и предела текучести при разных размерах нанозерна (нанофаз) d указывают на то, что соотношение Холла–Петча практически всегда выполняется, если $d \geq 10$ –20 нм. При меньших значениях размера нанопаз соотношение Холла–Петча остается справедливым только для сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$. Вместе с тем, метод получения нанокристаллов оказывает заметное влияние на характер зависимости $HV(d)$.

В [190] проводились параллельные исследования структуры и микротвердости нанокристаллов Fe–Mo–Si–B с разным размером зерен, полученных кристаллизацией соответствующего аморфного сплава. Зависимость микротвердости от $d^{-1/2}$ с хорошей точностью описывается двумя прямыми линиями, абсцисса точки пересечения которых равна 45 нм:

$$HV \text{ (ГПа)} = 4,28 \text{ (ГПа)} + 36,20 \text{ (ГПа} \cdot \text{нм}^{1/2}) d^{-1/2} \text{ (нм}^{-1/2}), \quad (3.38)$$

$$d > 45 \text{ нм},$$

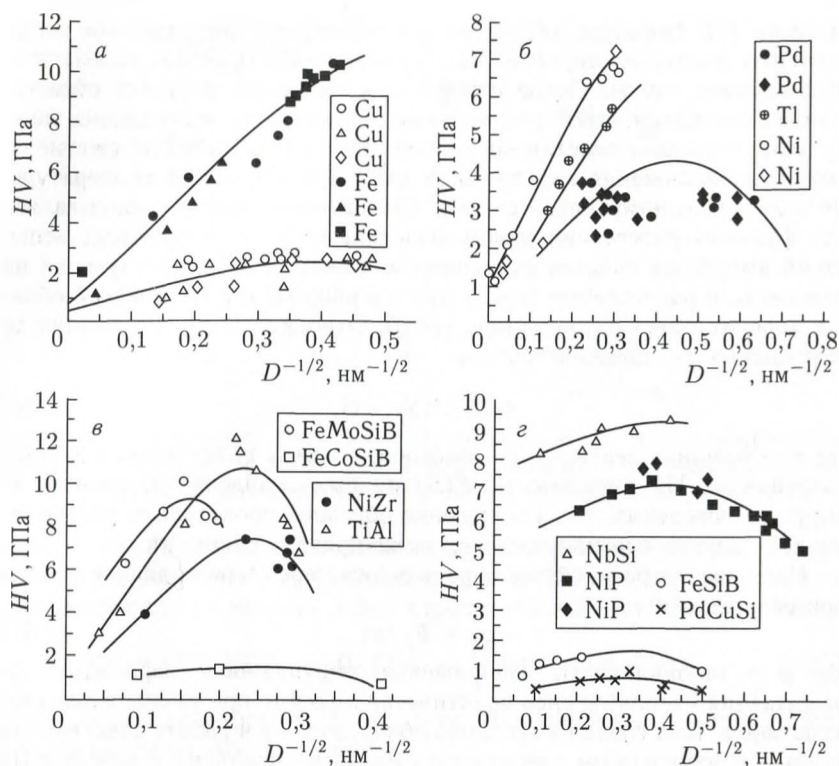


Рис. 3.40. Зависимости $HV(d)$ для нанокристаллов, полученных различными методами а, б — компактирование порошков, в, г — отжиг аморфного состояния

$$HV \text{ (ГПа)} = 13,75 \text{ (ГПа)} - 23,77 \text{ (ГПа} \cdot \text{нм}^{1/2}) d^{-1/2} \text{ (нм}^{-1/2}), \quad (3.39)$$

$$d < 45 \text{ нм.}$$

Измерения с помощью электронно-позитронной спектроскопии объемной доли зернограницного свободного объема и субнанопор показали, что зависимости микротвердости и объемной доли субнанопор от размера зерна подобны. Авторы делают вывод, что наличие отрицательной ветви зависимости Холла–Петча обусловлено изменением структурного состояния ГЗ при изменении размера зерна при $D < 45 \text{ нм}$.

В работе [191] представлены данные, из которых следует, что изменение предела текучести или твердости с размером зерна описывается зависимостью, для которой показатель степени n равен не обычному значению $-1/2$, а изменяется в пределах от -1 до $-1,4$. Каждому из этих значений, полученных из теоретических оценок, соответствует свой механизм взаимодействия дислокаций с ГЗ.

Суммируя совокупность всех известных к настоящему времени экспериментальных данных, можно констатировать, что твердость метал-

лов и керамических материалов возрастает по мере того, как размер зерна переходит в нанофазную область. Однако величина размера зерна, до которой происходит упрочнение, зависит от ряда факторов, и ее природа не совсем ясна. Обычно соотношение Холла–Петча выполняется для значительной части исследованных нанокристаллов лишь до определенного критического размера зерна, а при более низких его значениях наблюдаются обратные эффекты: твердость (прочность) падает по мере снижения размера нанозерен. Характерно в этой связи, что образец, подвергшийся отжигу для увеличения размера зерна, обладает более высоким значением твердости, нежели образец, который имел точно такой же размер зерна непосредственно после получения [192].

В тех случаях, когда нанокристаллы имеют размеры, достаточные для испытаний на одноосное растяжение (продольный размер намного превосходит поперечные размеры, которые, в свою очередь, существенно превосходят размер зерна), в них можно определить предел текучести и предел прочности при одноосном растяжении. Полученные до сих пор результаты относятся, главным образом, к ГЦК-металлам. Наблюдается повышение прочности, аналогичное повышению твердости [181, 193]. При этом нанокристаллы обнаруживают весьма низкую пластичность. Степень возрастания предела прочности при снижении размера зерна до 25 нм оказалась того же порядка, что и при холодной прокатке обычного поликристаллического материала [193]. Низкий уровень пластичности, безусловно, связан с ограничением зарождения и распространения пластического сдвига и, кроме того, возможно, с наличием определенного числа трещин в исходном состоянии нанокристаллов.

В ряде работ исследовались высокотемпературные механические свойства нанокристаллов. В работе [194] изучалась кинетика ползучести сплава Ni–P со средним размером зерна 28 нм и для сравнения — образцов с размером зерна 260 нм в температурном интервале от 543 до 593 К. Было обнаружено, что при одних и тех же условиях испытания скорость ползучести нанокристаллических образцов намного выше, чем образцов с более крупным зерном. Энергии активации вязкого течения для нанокристаллов и микрокристаллических образцов составляли 0,71 и 1,1 эВ соответственно. Был сделан вывод, что в нанокристаллическом состоянии скорость течения контролируется зернограницной диффузией, а в микрокристаллическом материале — решеточной диффузией.

В работе [177] изучались структура и механическое поведение сплавов Pd–Cu–Si в аморфном и нанокристаллическом состояниях. Было показано, что при кристаллизации этих сплавов в режиме ползучести достаточно легко получить размер зерна меньше 10 нм. При этом величина пластичности этих сплавов при ползучести и при активном растяжении при повышенных температурах (573 и 773 К) существенно различается.

В работе [195] обнаружено, что пластичность нанокристаллического сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_2$ увеличивается после предварительного низкотемпературного отжига в аморфном состоянии и последующей деформации растяжением на 45 % в области температур 450–465 К. По мнению авторов [195] при низкотемпературном отжиге в аморфном сплаве выделяются частицы Al, стимулирующие формирование наноструктуры. В процессе деформации при повышенных температурах происходит нанокристаллизация и развивается значительная пластическая деформация.

Как известно, при повышенных температурах наблюдаются явления ползучести и сверхпластичности [179], которые присущи и нанокристаллам. Их изучение также находится в центре внимания исследователей (см., например, [192, 196, 197–205]). При экспериментальном исследовании этих явлений главные трудности состоят в подготовке хорошо аттестованных образцов и в предотвращении или строгом учете их рекристаллизации. Весьма часто исследования высокотемпературных деформационных характеристик проводятся методом индентирования [199–202, 206, 207]. Основные результаты этих работ сводятся к следующему.

1. Для нанокристаллов выполняется феноменологическое соотношение между скоростью деформации и напряжением:

$$\dot{\epsilon} = A L^{-n} \sigma^m \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (3.40)$$

где A , n , m — численные коэффициенты, Q — энергия активации. Однако спектр значений коэффициентов n и m довольно широк [198, 199, 204, 205]. В ряде случаев наблюдается значительный рост зерна за счет динамической рекристаллизации, что приводит к существенному снижению скорости деформации. Это обстоятельство затрудняет исследование сверхпластичности металлических нанокристаллов, и имеющиеся данные в основном относятся к хрупким объектам. Для ограничения роста зерен используются различные приемы (пористость, легирование границ зерен, формирование двухфазных структур и др.) [199].

2. Энергия активации процессов обычно близка по величине к таковой для зернограницной диффузии. По данным [205], $Q = (510 \pm 33)$ кДж/моль, что практически совпадает с энергией активации зернограницной диффузии катиона Zr (506 кДж/моль) и свидетельствует о доминирующей роли зернограницного проскальзывания.

3. Температурная зависимость твердости наноматериалов имеет более крутой характер по сравнению с изменением твердости для обычных поликристаллических материалов [206, 201]. По оценкам [206], температура перехода из хрупкого состояния в пластичное для TiO_2 составляет $\approx 430^\circ\text{C}$, что на 220°C ниже, чем для обычных поликристаллов.

4. Показатели пластичности, достигнутые в опытах [199, 204, 205], довольно внушительны: десятки и сотни процентов при умеренно высоких температурах (650–725 °C для Ni_3Al 700 °C для TiO_2 , 1150–1250 °C для ZrO_2). За счет перехода к нанокристаллическому состоянию температуру проявления сверхпластичности по сравнению с обычными мелкозернистыми материалами удалось снизить примерно на 300–400 °C, однако уровень напряжений остается примерно на порядок более высоким по сравнению с промышленными сверхпластичными металлическими материалами.

3.4.3. Механизмы пластической деформации и природа аномальной зависимости Холла–Петча в нанокристаллах. Не вызывает сомнений тот факт, что роль дислокаций в пластической деформации нанокристаллов пренебрежимо мала, поскольку при дислокационном пластическом течении, как правило, формируется четкая кристаллографическая текстура. В самом деле, как показали электронномикроскопические исследования, внутри нанозерен можно наблюдать только очень небольшое число дислокаций [208]. При этом очень часто они представляют собой неподвижные (сидячие) конфигурации. Низкая плотность дислокаций в нанокристаллах связана с существованием сил изображения, которые выталкивают подвижные дислокации из зерен, особенно из мелких. Это происходит аналогично тому, как выталкивается точечный заряд вблизи свободной поверхности проводника. В работе [209] при расчетах методом молекулярной динамики было показано, что появление отдельных дислокаций в нанокристаллах $\alpha\text{-Fe}$ возможно лишь при $d < 9$ нм. Этот эффект, безусловно, нивелирует роль подвижных дислокаций в развитии процессов пластической деформации, даже если предположить, что в нанокристаллах при приложении внешней нагрузки могут активироваться новые источники подвижных дислокаций.

Определяющую роль в аномалиях механических свойств нанокристаллов играют, очевидно, границы зерен (ГЗ). Ранние исследования нанокристаллов рассматривали ГЗ в виде полностью разупорядоченных прослоек в отличие от обычных материалов, где ГЗ, как правило, более упорядоченны. Однако прямые наблюдения с помощью электронной микроскопии прямого разрешения показали [B6], что структура границ зерен в нанокристаллах, в принципе, подобна структурам обычных высокоугловых границ зерен. Существуют, однако, наблюдения того, что при низкотемпературном отжиге могут происходить превращения метастабильных конфигураций границ зерен в более равновесные состояния [210]. Подобные зернограницные перестройки могут быть связаны либо с собственно внутренней структурой границ зерен, либо с остаточными напряжениями, существующими в нанокристаллах после их получения и последующей обработки.

Важным фактором, определяющим механическое поведение нанокристаллов, являются внутренние напряжения. Они всегда имеются

в наносистемах хотя бы из-за большого числа близко расположенных границ зерен и тройных стыков зерен. Кроме того, внутренние напряжения могут возникать вследствие особенностей метода получения нанокристаллов.

Известно много попыток объяснения эффекта, связанного с отклонением, либо незначительным, либо весьма существенным, а иногда и кардинальным от соотношения Холла–Петча для нанокристаллов. Первоначально зависимость (3.34) рассматривалась с тех позиций, что ГЗ — это барьеры на пути движения дислокаций, где коэффициент k_y — величина, определяющая степень «прозрачности» границ зерен для дислокаций. В классической теории Коттрелла зависимость (3.34) связывала твердость (предел текучести) с плоскими скоплениями дислокаций у границы зерна, которая аккумулировала сдвиговые напряжения для активации дислокационных источников в соседнем зерне. При дальнейшей интерпретации зависимости Холла–Петча пренебрегали плоскими дислокационными скоплениями и рассматривали вместо этого дислокационные сетки внутри зерен, а сами границы — как источники дислокаций. В работе [211] обращается внимание на строение собственно границ зерен и делается заключение, что специальные границы ведут к большему упрочнению поликристаллического ансамбля зерен, нежели границы общего типа. В работе [212] разупрочнение при снижении зерна было объяснено диффузионной ползучестью по границам нанокристаллов в соответствии с механизмом Кобле, что не получило, однако, серьезного экспериментального подтверждения на структурном уровне. В ряде работ, например [213], предполагается, что ниже определенного размера зерна в кристаллах ограничено образование плоских дислокационных скоплений, что должно приводить к разупрочнению. Существует критический размер зерна $L_{кр}$, ниже которого плоские скопления не образуются. Его значение можно рассчитать по формуле [181]

$$L_{кр} = \frac{3Gb}{\pi(1 - \nu)Hv}. \quad (3.41)$$

Подобный подход может объяснить лишь перегиб в значении твердости по мере снижения размера зерна, но не в состоянии описать обратную зависимость Холла–Петча, которая, как мы видели, наблюдается в ряде нанокристаллов. Для объяснения этого явления в работе [214] предполагалось, что отжиг приводит к релаксации межзеренной структуры нанокристаллов и, соответственно, к снижению избыточной зернограницной энергии, что и обуславливает аномалию.

Ряд исследований направлен на объяснение наблюдающегося в ряде экспериментов изменения величины показателя степени n величины d в соотношении Холла–Петча. Так, в работе [191] представлены данные, из которых следует, что изменение предела текучести или твердости с размером зерна описывается зависимостью, для которой показатель степени n равен не обычному значению $-1/2$, а варьируется

в пределах от -1 до $-1,4$. Каждому из этих значений, полученных из теоретических оценок, соответствует характерный механизм взаимодействия дислокаций с границами зерен. Предполагается также, что имеется определенная связь между типом кристаллической решетки и величиной n . В работе [215] при измерении микротвердости нанокристаллического Se, полученного методом кристаллизации аморфного состояния и практически не подверженного влиянию пористости, примесей и сегрегации, по мере снижения размера зерна от 70 до 8 нм обнаружены три четкие стадии, соответствующие различным значениям n в соотношении Холла–Петча (рис. 3.41). Максимальное значение n наблюдается в интервале d от 15 до 20 нм.

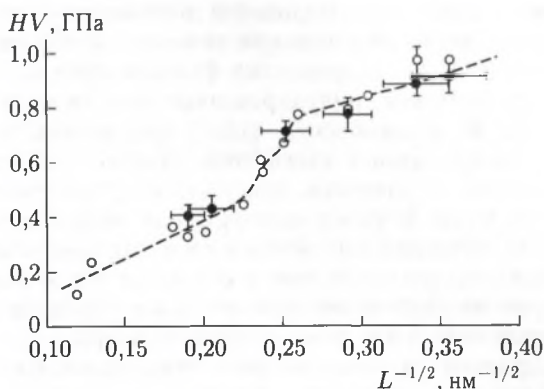


Рис. 3.41. Зависимость величины микротвердости от величины зерна для нанокристаллического Se, полученного кристаллизацией из аморфного состояния

Оптимизация структуры наноматериалов с целью придания им высоких показателей прочности при удовлетворительной пластичности (т.е. способности деформироваться без разрушения) является квинт-эссенцией многих поисков в области наноструктурного материаловедения [216, 217]. Для многих нанокристаллов характерны весьма низкие показатели относительного удлинения в нанокристаллическом состоянии и по существу отсутствие пластичности наряду с высокой прочностью [217]. С уменьшением размера кристаллитов для ГЦК-нанокристаллов наблюдается снижение величины активационного объема v^* :

$$v^* = b\xi l^* \quad (3.42)$$

и повышение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения m

$$m = \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_T = \frac{k_B T}{\tau v^*}, \quad (3.43)$$

где ξ — ширина барьера, l^* — расстояние между дислокациями леса, τ — напряжение течения, $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, k_B — постоянная

Больцмана, T — температура деформации [156, 218]. Так, при уменьшении размера зерна с 100 нм до 20 нм v^* уменьшается с $\sim 30b^3$ примерно в три раза, а величина m увеличивается с $\sim 0,02$ примерно в два раза [219]. Для обычных ГЦК-металлов $v^* \sim (10^2 - 10^3)b^3$, а величина $m = 0,5$ (пластическая деформация) или $m = 1$ (диффузионная ползучесть).

В работе [216] отмечаются восемь основных приемов повышения пластичности наноматериалов на основе металлов и сплавов: 1) создание бимодальных структур, в которых нанокристаллическая матрица обеспечивает высокую прочность, а наличие более крупных включений способствует приемлемой пластичности [220]; 2) получение многофазных композиций; 3) формирование двойниковых структур [221]; 4) получение дисперсно-упрочненных сплавов; 5) использование эффектов пластичности, индуцированных фазовым превращением (TRIP) и эффектов пластичности, индуцированных механическим двойникованием (TWIP); 6) динамический отжиг при низких температурах; 7) повышение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения вплоть до значений, присущих сверхпластичным сплавам ($m \sim 1$), в том числе и путем многократной механической обработки [218, 222]; 8) использование методов консолидации наноматериалов, обеспечивающих полное отсутствие в структуре пор и микронесплошностей, которые за счет возникновения концентраторов напряжений нивелируют положительное влияние наноструктуры.

Не все варианты из этого перечня представляются, безусловно, реальными для наноматериалов, но для способов 1, 3, 7 и 8 уже получено экспериментальное подтверждение их эффективности. Так, медные образцы на основе наноструктурной матрицы с размером зерен 80–200 нм (75 об.%) с включениями размером 1–3 мкм (25 об.%) обнаружили хорошие показатели прочности ($\sigma_y = 400$ МПа) и пластичности (относительное удлинение $\delta = 65\%$) [58]. Интересно, что изменение прочности в зависимости от толщины двойниковых нанолamel следует соотношению Холла–Петча [221].

В работах [223, 224–226] теоретически рассмотрены закономерности прочности и пластичности бимодальных структур наноматериалов (нанокристаллическая матрица с микровключениями более крупных размеров [220]). Деформационное поведение при растяжении этих объектов, принимаемых как двухфазные образования [225, 226], рассчитывалось из аддитивных соображений в соответствии с правилом смесей

$$\sigma(\varepsilon) = (1 - f)\sigma^n(\varepsilon) + f\sigma^m(\varepsilon), \quad (3.44)$$

где f — объемная доля микровключений, σ^n и σ^m — значения прочности одномодальных нано- и микроструктур. «Двухфазный» подход (тело зерна + поверхности раздела) весьма распространен в наноструктурном материаловедении и подробно проанализирован на примере пластических и упругих свойств в [227, 228].

Помимо вышеизложенных способов повышения пластичности нанокристаллов следует упомянуть о регулировании пластичности варьированием энергии дефектов упаковки ($\gamma_{\text{дуп}}$), которая, как известно, определяет вероятность образования частичных дислокаций и двойников [229].

Отправной точкой в понимании природы пластической деформации нанокристаллов следует, по-видимому, считать работу [230], авторы которой впервые предложили в качестве основного механизма пластического течения под действием высоких сдвиговых напряжений атермическое зернограничное микропроскальзывание, реализуемое как альтернатива классическому дислокационному течению при низких температурах. Дальнейшее развитие эта модель получила в работах [26, 231]. В рамках нее соотношения между напряжением и деформацией (ε) имеют вид

$$\sigma_y(\varepsilon) = \sigma_s + AG \left(\frac{L}{L'} \right) \frac{\varepsilon}{qhn^2}, \quad \varepsilon < \varepsilon^* = nqh \left(\frac{2s}{L} \right) \gamma^*, \quad (3.45)$$

$$\sigma_y(\varepsilon) = \sigma_y(\varepsilon^*) + \alpha G \left(\frac{k b \varepsilon}{n \zeta L} \right)^{1/2}, \quad \varepsilon > \varepsilon^*, \quad (3.46)$$

где $A = \pi(2 - \nu)/4(1 - \nu)$, ν — коэффициент Пуассона, G — модуль сдвига, σ_s — напряжение сдвига на плоской границе зерна, L' — средний размер области зернограничного микропроскальзывания, $2s$ — ширина границы, γ^* — энергия разрушения, n — средний ориентационный фактор; q, h, α, k, ζ — численные параметры [26]. На начальной стадии деформации ($\varepsilon < \varepsilon^*$) сдвиг реализуется за счет зернограничного проскальзывания по отдельным участкам границ зерен. В качестве аккомодационных процессов рассматриваются дисклинационная ротация зерен и образование дислокаций в межзеренных границах, которые затем ($\varepsilon > \varepsilon^*$) эмитируются из границ в объем зерен.

По мере снижения размера зерен нанокристаллического ансамбля классическое дислокационное течение плавно истощается, уступая место зернограничному микропроскальзыванию, которое реализуется тем легче, чем меньше размер зерен. С нашей точки зрения, это является основной причиной аномального поведения соотношения Холла–Петча. С учетом малости зернограничной деформации впоследствии этот механизм был уточнен и детализирован для случая бимодальных структур [223]. В дальнейшем эта модель была неоднократно подтверждена как в прямых, так и в компьютерных экспериментах [232]. Наиболее эффективно зернограничное микропроскальзывание реализуется в нанокристаллах, полученных контролируемым отжигом аморфного состояния, где образуются аморфные зернограничные прослойки и где в наибольшей степени выражен эффект «анти-Холл–Петч» [введение: 5].

Близкая по природе модель была рассмотрена в работе [233], в которой пластический сдвиг в наноматериалах с прямым и обратным

эффектом Холла–Петча предлагается рассматривать на основе следующего эстафетного механизма: дислокационная (трансляционная) мода осуществляется за счет проскальзывания по границам зерен, а ротационная (дисклинационная) мода реализуется за счет согласованных процессов, проходящих как внутри зерен, так и на границах. Показано, что переходы трансляционной деформации в ротационную и обратно могут объяснять обратный эффект Холла–Петча.

Вместе с тем одновременно не иссякают попытки описать механическое поведение нанокристаллов с помощью классических дислокационных представлений. По-видимому, эти модели могут оказаться полезными при описании пластического течения в «крупных» нанокристаллах с размером зерен, приближающимся к 100 нм. В работе [234] развивается дислокационно-кинетический подход, учитывающий накопление и аннигиляцию дислокаций с учетом границ зерен, играющих роль как барьеров для распространения дислокаций, так и их источников и стоков. После некоторых упрощений выражение для зависимости предела текучести от степени деформации и размера зерна имеет вид

$$\sigma_y = f\alpha G \left(\frac{b}{L}\right)^{1/2} \left[\beta_0 \exp(-fk\varepsilon) + \frac{\beta}{k} (1 - \exp(-fk\varepsilon)) \right]^{1/2}, \quad (3.47)$$

где $f \sim 3$ (фактор Тейлора для поликристалла); k — суммарный коэффициент аннигиляции дислокаций, зависящий от L , скорости деформации и температуры; α — коэффициент взаимодействия дислокаций друг с другом; G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса; β_0 — параметр, зависящий от плотности зернограницных дислокаций; β — коэффициент, определяющий накопление дислокаций с деформацией. Легко видеть, что при $fk\varepsilon \ll 1$ (т. е. при относительно больших зернах) предел текучести зависит от величины зерна в соответствии с соотношением Холла–Петча и $k_y = f\alpha G b^{1/2} (\beta_0 + f\beta\varepsilon)^{1/2}$. При малых размерах зерен ($fk\varepsilon \gg 1$) зависимость $\sigma_y = f(L)$ приобретает вид, обратный соотношению (3.34), и можно показать, что на ниспадающей части кривой $\sigma_y \sim L$ или $\sigma_y \sim L^{1/2}$ в зависимости от того, одиночная или парная аннигиляция дислокаций преобладает на границах.

Доведение расчетов по выражениям (3.45)–(3.47) до численных результатов и их сравнение требует знания многих параметров и сопряжено с рядом предположений. Тем не менее, по данным [235], расчетные значения перегибов прочности на зависимости типа (3.34) $\sigma_y = f(L^{-1/2})$ для меди и никеля составили соответственно $\sim 0,25 \text{ нм}^{-1/2}$ и $\sim 0,3 \text{ нм}^{-1/2}$, что неплохо совпадает с экспериментальными данными. Далее этот подход был распространен на оценки влияния на прочность дисперсии [235], бимодальности [226] и на анализ скоростной чувствительности напряжения течения [236].

Подробный кинетический анализ поведения дислокационных скоплений как барьеров у межзеренных границ ГЦК-нанометаллов (интер-

вал $L = 10\text{--}100$ нм) проведен в работе [237]. Рассматривая скорость изменения критического напряжения сдвига как термически-активируемый процесс и принимая для τ соотношение типа (3.34), были получены выражения для активационного объема и коэффициента k_y .

В цикле исследований [227, 238–242] обобщены и проанализированы различные аспекты физической механики деформируемых наноструктур: аномальная зависимость предела текучести, локализация пластического течения, ротационные моды, роль тройных стыков, гетерогенное и гомогенное зарождение дислокаций. Например, на основе энергетического подхода на примере никеля и кубического карбида кремния рассмотрено как гетерогенное зарождение дислокационных петель на поверхностях раздела, так и гомогенное зарождение полных и частичных дислокаций под действием напряжений (1–7 ГПа) в объеме деформируемых нанозерен [240, 241]. Показано, что если размер зарождающейся петли и действующее на нее сдвиговое напряжение достаточно велики, то образование петли может быть безбарьерным, т.е. атермическим. Важно также, что деформационные процессы в наноструктурах хрупких тугоплавких соединениях и металлов, хотя и различаются, но рассматриваются совместно. Данные исследований [240–242] дают представление о возможных источниках зарождения дислокаций для внутризеренной деформации.

Мы уже отмечали ранее (см. уравнение (B.16)) существенное возрастание объемной доли областей, занятых тройными стыками зерен в НМ. Один из подходов к объяснению аномалии связан с определяющей ролью тройных стыков, поскольку существенное увеличение их объемной доли в поликристаллической системе может положительно сказаться на облегчении процессов пластической деформации [243]. В работах [162, 244] предприняты попытки объяснить отрицательный наклон в зависимости прочности от размера зерна тем обстоятельством, что увеличение объемной доли тройных стыков должно приводить к разупрочнению и повышению объемной пластичности поликристаллов. Более детально роль тройных стыков в процессе пластической деформации НМ была рассмотрена в работе [245]. Было показано, что пластическая деформация нанокристаллов осуществляется в результате пластических поворотов зерен, рассогласование которых вызывает зарождение частичных дисклинаций в стыках межзеренных границ. Идея о возможности описания механического поведения нанокристаллов и поликристаллов с ультрадисперсным зерном как эволюции пространственной сетки дисклинаций высказывалась и ранее [243]. Однако в работе [245] с использованием микрополярной теории упругости строго описаны основные этапы реализации пластического сдвига. В основе рассмотрения лежит эстафетный дисклинационно-дислокационный механизм деформации, который осуществляется в результате процессов излучения, поглощения и последующего переизлучения дислокаций клиновыми дисклинациями. Пластическая деформация начинается при условии полной компенсации внешним сдвиговым

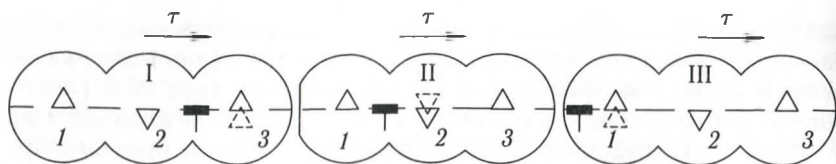


Рис. 3.42. Картина перемещения дисклинации при действии механизма испускания и поглощения дислокаций дисклинами, положенного в основу пластического течения нанокристаллов

напряжением τ отрицательной (положительной) компоненты тензора σ_{12} . Клиновая дисклинация с вектором Франка $\pm\Omega$ может излучать как положительные, так и отрицательные краевые дислокации в зависимости от положения базисного пластического поля. Рис. 3.42 иллюстрирует эстафетный механизм движения положительных краевых дислокаций. На этапе I крайняя правая дисклинация, образовавшаяся в тройном стыке, излучает положительную краевую дислокацию, при этом ее ось перемещается вверх. Далее излученная дислокация перемещается под действием внешнего напряжения к отрицательной клиновидной дискликации 2, уже смещенной из первоначального положения за счет предшествующего излучения. На этапах II и III движение дислокаций аналогично рассмотренному выше с точностью до направления перемещения осей дисклинации.

Условие начала пластической деформации нанокристалла с учетом того, что критическому размеру зерна $L_{кр}$, при котором происходит отклонение от зависимости Холла–Петча, отвечает критическое значение $\Omega_{кр}$, можно представить в виде [246]

$$\Omega_{кр} = \Omega x \left(\frac{L_{кр}}{L} \right)^{1/2}. \quad (3.48)$$

Физический смысл этого соотношения заключается в том, что пластическая деформация поликристалла со средним размером зерна L начинается при условии, что «эффективный» вектор Франка соответствует критическому. Иными словами, чем меньше размер зерна, тем меньше внешнее напряжение и мощность вектора Франка, соответствующие началу пластического течения.

Следовательно, особенностью механического поведения подобных систем является отклонение от соотношения Холла–Петча вплоть до критического размера зерна, равного 25 нм. В работе [247] предпринята попытка теоретически описать зависимость предела текучести от размера зерна с учетом не только размерного эффекта, но и атомной плотности (степени релаксации) границ зерен.

Заслуживает внимания простая феноменологическая модель описания зависимости деформирующих напряжений от размера нанокристаллов, основанная на концепции двухфазного строения НМ, предлагавшейся в свое время Глейтером [введение: 1]. Модель предполагает, что

прочность НМ соответствует прочности композита, состоящего из двух фаз: внутризеренной «кристаллической фазы» и аморфной «зернограничной фазы» [248, 249]. В предположении, что «кристаллическая фаза» подчиняется соотношению Холла–Петча, а «зернограничная фаза» имеет постоянную прочность, соответствующую прочности аморфного состояния, для значения твердости НМ можно записать

$$H = v(H_0 + k_y L^{-1/2}) + (1 - v) H_{ГЗ}, \quad (3.49)$$

где v — объемная доля «кристаллической фазы»; H_0 и k_y — соответствующие константы в соотношении Холла–Петча (6) и $H_{ГЗ}$ — твердость «зернограничной фазы».

Считая для простоты, что «кристаллическая фаза» имеет кубическую форму ($v = (L - s)^2/L^2$, где s — толщина «зернограничной фазы») и полагая, что для аморфной «зернограничной фазы» справедливо соотношение [19]: $H_{ГЗ} = G_{ГЗ}/6$ и $G_{ГЗ} = 1/G$, где $G_{ГЗ}$ — модуль сдвига «зернограничной фазы», получаем следующее выражение для твердости НМ [248]:

$$H = \frac{(L - s)^3}{L^3} (H_0 + k_y L^{-1/2}) + \frac{3L^2s - 3Ls^2 + s^3}{L^3} \cdot \frac{G}{12}. \quad (3.50)$$

Авторы получили неплохое согласие теоретических значений твердости, следующих из выражения (3.50), с экспериментальными данными, но не смогли описать переход в область аномальной зависимости от величины L . Тем не менее, при всей очевидной упрощенности «двухфазной» модели ее качественное согласие с экспериментом свидетельствует о целесообразности более корректного, физически оправданного рассмотрения процессов зернограничной деформации с привлечением жидкоподобной (аморфной) структуры приграничных областей в нанокристаллах.

В работе [250] рассмотрен «совмещенный» вариант механизма пластической деформации нанокристаллов: в относительно крупных зернах пластический сдвиг происходит по классической дислокационной модели, предусматривающей соблюдение соотношения Холла–Петча, а в относительно малых по размеру зернах — с помощью вакансионно-го механизма зернограничного проскальзывания.

Важную роль в выявлении механизма деформации играют компьютерные эксперименты [251–255], которые наглядно подтверждают наличие других, помимо источников Франка–Рида, возможностей реализации внутризеренных пластических сдвигов. При проведении экспериментов по компьютерному моделированию процессов пластического течения нанокристаллов [254] для расчета были взяты нанокристаллы меди, представляющие собой равноосные, свободные от дислокаций кристаллиты размером от 3,3 до 6,6 нм, разделенные узкими прямыми границами зерен. Исходная и конечная (после одноосной деформации на 10%) конфигурация атомов представлена на рис. 3.43.

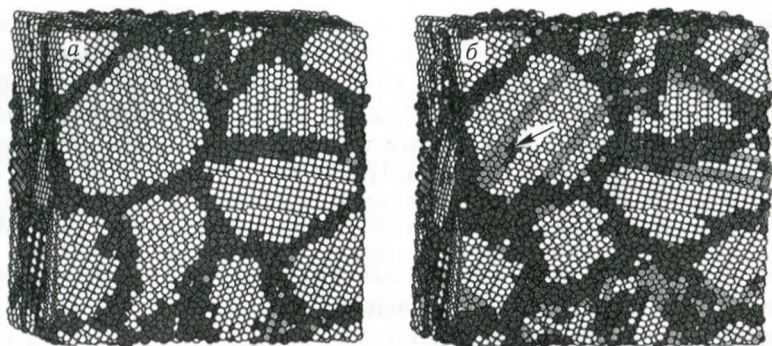


Рис. 3.43. Компьютерное изображение n -Си до (а) и после (б) пластической деформации со степенью 10%. Стрелкой указан единственный дефект упаковки деформационного происхождения

Можно видеть существенное уширение границ зерен после осуществления компьютерного деформирования, свидетельствующее о заметном вкладе зернограницных областей в процесс пластического течения. Компьютерные расчеты подтверждают, что практически половина (30–50 %) всех атомов находится в границах зерен, и НМ после деформации представляет собой двухфазную систему, состоящую из равных количеств кристаллической и зернограницной фаз. Кроме того, изредка наблюдались процессы дислокационного скольжения в зернах с образованием отдельных протяженных полос дефектов упаковки. Было установлено, во-первых, что зависимость деформирующего напряжения и предела текучести от размера нанокристаллов подчиняется обратной

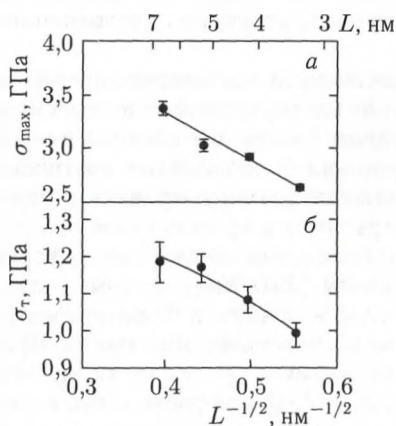


Рис. 3.44. Теоретические зависимости максимального деформирующего напряжения (а) и предела текучести (б) от размера зерна для нанокристалла Си, полученные методом компьютерного моделирования

зависимости Холла–Петча (рис. 3.44) и, во-вторых, что пластическая деформация реализуется по границам зерен в виде большого числа небольших по величине сдвигов, когда лишь небольшое число атомов перемещается друг относительно друга. Заметим также, что именно такой характер перемещения атомов наблюдается при компьютерном моделировании процессов пластической деформации в аморфных металлических материалах [19]. На основании проведенного рассмотрения авторы работы [254] делают вывод, что аномальная зависимость Холла–Петча возможна и в отсутствие пористости и связана с проскальзыванием по границам зерен даже без наличия термически активируемых процессов.

Следует отметить и другие результаты, полученные методом молекулярной динамики и обнаружившие рост скорости деформации ϵ для нанокристаллического Ni при уменьшении d в интервале от 8 до 3 нм ($\epsilon \sim 1/d$) и отсутствие изменений для $d = 10\text{--}12$ нм [256, 257]. Обращено внимание также на снижение предела текучести и модуля упругости в области размеров 3–5 нм, подчеркивается важная роль межзеренного скольжения и ротации зерен при деформации нанокристаллов с величиной зерна менее 10 нм. Возможность ротации зерен при деформации нанопленок Au была зафиксирована *in situ* в электронномикроскопических экспериментах [258], причем размер зерна составлял около 10 нм и дислокации не обнаруживались.

Как отмечено в работах [227, введение: 18], все возможные механизмы деформации, внося свой вклад в суммарный эффект, конкурируют друг с другом и в зависимости от многочисленных особенностей наноструктуры и условий деформации могут играть как определяющую, так и второстепенную роль. Так, по мнению авторов обзора [введение: 18] соотношение Холла–Петча, основанное на различных дислокационных моделях, справедливо лишь до критического размера 10–30 нм, ниже которого происходят кардинальные изменения в характере механического поведения, обусловленные значительным вкладом механизмов деформации, связанных с границами зерен (проскальзывание, миграция, динамическая рекристаллизация). Строгая дифференциация роли каждого из механизмов еще ожидает своего воплощения.

3.4.4. Структурный механизм и кинетика зернограничного микропроскальзывания (ЗГМП). Все приведенные выше рассмотрения в той или иной степени подчеркивают определяющую роль характера зернограничного скольжения в определении специфики деформации нанокристаллов. Процесс пластической деформации нанокристаллов вне зависимости от того, каким способом они получены, всегда начинается с ЗГМП, причем сам по себе он во многом подобен процессу сдвиговой деформации в аморфном состоянии, поскольку структура ГЗ может быть полностью или частично корректно описана с помощью модели аморфного состояния. Затрудненность процесса ЗГМП приводит, очевидно, к хрупкому поведению нанокристаллов.

В работах [26, 259] рассмотрена начальная стадия пластической деформации — микротекущность, определяемая как стадия деформации, при которой в упругой матрице происходит развитие отдельных областей пластического течения по механизму ЗГМП. Из-за чрезвычайно высокой площади ГЗ в единице объема нанокристалла такие процессы приводят к величине пластической деформации в несколько процентов. Была рассчитана зависимость напряжения течения от величины зерна НМ и температуры на этой стадии процесса деформации. Напряжение сопротивления ЗГМП определено через напряжения течения аморфных металлических сплавов. Было показано, что, величина критического напряжения перестройки структуры ГЗ должна быть близка к когезионной прочности границ, поэтому при дальнейшем росте растягивающих напряжений будет происходить разрушение. Однако, при сжатии или циклическом нагружении возможно дальнейшее развитие деформации. По мере увеличения нагрузки число и площадь областей ЗГМП будут расти, они начнут сливаться и при некоторой критической объемной доле областей произойдет перколяционный переход к стадии макропластического течения (рис. 3.45).

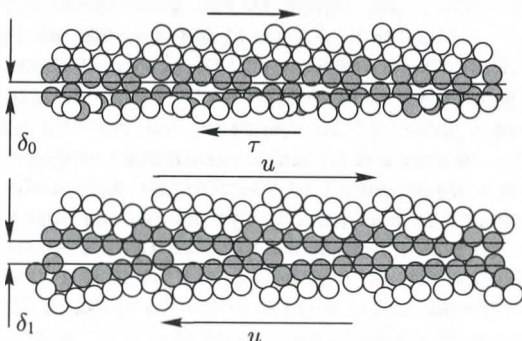


Рис. 3.45. Смещения соседних зерен при зернограницном микропроскальзывании

В соответствии с современными представлениями любую произвольную ГЗ можно представить в виде ограниченного набора структурных элементов, совпадающих с некоторыми из полиэдров Вороного–Бернала, предложенных для описания структуры жидкостей и аморфных тел [260]. Можно предположить, что ЗГМП под действием сдвиговых напряжений будет происходить за счет перестройки структурных элементов границ при образовании микрообластей сдвиговых превращений структуры ГЗ. Напряжение сопротивления ЗГМП в ГЗ общего типа будет определяться критическим напряжением перестройки структурных элементов границы. Такие элементарные области сдвига подобны сдвиговым превращениям, определяющим развитие гетерогенной пластической деформации в аморфных сплавах при низких температурах.

Скорость свободного проскальзывания по ГЗ в этом случае

$$\dot{U} = \nu \chi u_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (3.51)$$

где ν — частота нормальной моды колебаний микрообласти сдвига вдоль активационной траектории [261], χ — объемная доля центров образования сдвиговых микрообластей в ГЗ, u_0 — средняя величина сдвига в таких областях, ΔG — свободная энергия образования микрообласти сдвигового превращения с критическими параметрами.

Проведенный анализ различных механизмов элементарных сдвиговых процессов показал, что энергию образования сдвиговых микрообластей в ГЗ можно представить следующим образом [259]:

$$\Delta G(\tau_a) = \xi \tau_0 \Omega_m \left(1 - \frac{\tau_a}{\tau_0}\right)^n, \quad (3.52)$$

где ξ и n — численные параметры, τ_0 — напряжение атермического ЗГ проскальзывания (идеальная сдвиговая прочность границы), Ω_m — объем микрообласти сдвигового превращения.

Если объемная доля областей ЗГМП слабо изменяется в процессе деформации и $L \sim d$ (L — размер поликристаллического блока, состоящего из зерен размером d), то скорость деформации нанокристалла на начальной стадии равна:

$$\dot{\varepsilon} = \nu \chi u_0 \exp\left(-\Delta G \frac{\tau_a - \tau_i}{kT}\right) \cdot \frac{1}{D}, \quad (3.53)$$

где τ_i — суммарные внутренние сдвиговые напряжения в области ЗГМП. Для напряжения течения из (3.53) получаем первое соотношение (3.45) с явной температурной зависимостью напряжения сопротивления ЗГМП:

$$\tau_s(T) = \tau_0 \left[1 - \left(\frac{kT}{\xi \tau_0 \Omega_m} \ln \frac{\nu \chi u_0}{D \dot{\varepsilon}}\right)^{1/n}\right]. \quad (3.54)$$

Зависимость $\tau_s(T)$ при значениях $n = 1; 2; 4$ показана на рис. 3.46 при следующих значениях параметров: $D = 10$ нм, $\varepsilon = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $\Omega_m = 4,3 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $u_0 = 0,2$ нм, $\chi = 0,4$.

При $n = 2$ зависимость энергии активации микрообластей сдвиговых перестроек от напряжения схожа с подобной зависимостью энергии образования сдвиговых превращений в аморфных сплавах в модели [262].

Следовательно, соотношения (3.53), (3.54) при $n = 2$ определяют кинетику деформации нанокристаллов, ГЗ которых находятся в аморфном состоянии. Температурная зависимость напряжения сопротивления ЗГМП и, соответственно, предела текучести нанокристаллов (3.54)

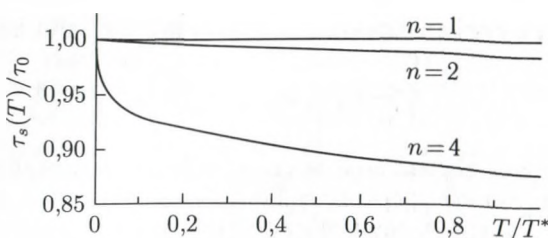


Рис. 3.46. Зависимость напряжения сопротивления ЗГМП от температуры, $n = 1, 2, 4$

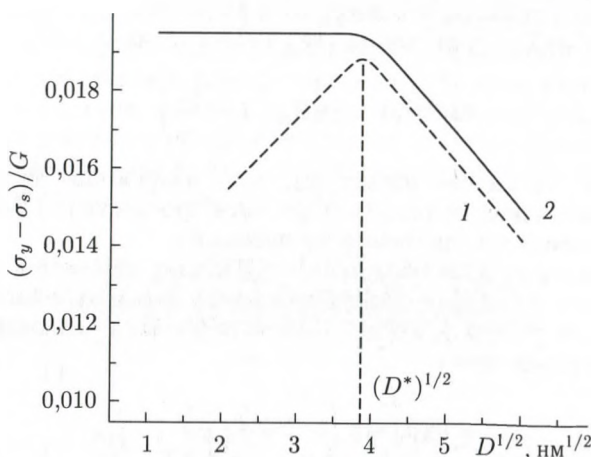


Рис. 3.47. Теоретические зависимости предела текучести нанокристалла σ_y от квадратного корня размера зерна d ; 1 — $L = \text{const}(d)$, 2 — $L = \xi_1 d$

должна выполняться до некоторой температуры T^* , выше которой энергетически более выгодными становятся другие моды деформации.

В зависимости от соотношения структурных параметров влияние размера зерна на напряжение течения в соответствии с уравнением (3.45) будет иметь вид, представленный на рис. 3.47. Отметим, что величина τ_0 зависит от состояния ГЗ и, следовательно, также может изменяться с ростом размера зерна, но в принципе модель ЗГМП может корректно описать все, имеющиеся экспериментальные зависимости $HV(\sigma) = f(d)$.

Можно выделить, по крайней мере, четыре критических размера зерна нанокристалла D_1^* , D_2^* , D_3^* , D_4^* , (и/или соответствующие им переходные области размеров зерен), определяющих условия смены структурных механизмов пластической деформации [263] (рис. 3.48). В зависимости от размера зерна и соотношения напряжений ЗГМП и сопротивления движению дислокации в решетке возможны следующие варианты развития пластического течения.

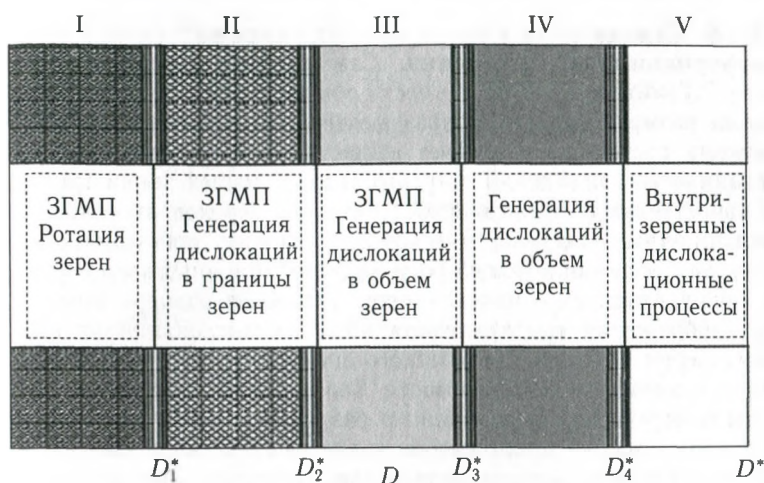


Рис. 3.48. Карта структурных механизмов пластической деформации наноматериалов в зависимости от размера зерна

1. Если размер зерна нанокристалла меньше минимального критического размера D_1^* , то основным механизмом пластической деформации является ЗГМП, а аккомодационным процессом зернограницной деформации — пластическая ротация зерен.

2. В интервале $D_2^* \geq D \geq D_1^*$ при ЗГМП аккомодационные процессы образования дислокаций в ГЗ становятся энергетически более выгодными, чем пластическая ротация зерен. Действующее напряжение больше напряжения образования дислокации в ГЗ τ_3 , но меньше напряжения выхода дислокации из границы τ_b [264].

3. В интервале размеров нанозерен $D_3^* \geq D \geq D_2^*$, где D_2^* — второй критический размер зерна, ниже которого в нанозернах не могут образовываться дислокационные скопления [264], становятся возможными процессы выхода одиночных решеточных или частичных дислокаций из ГЗ в объем зерен.

4. При $D > D_3^*$ деформация нанокристалла (или субмикрокристаллического материала, в зависимости от величины D_2^*) будет развиваться за счет генерации цугов дислокаций с ГЗ и развития полос скольжения.

5. При $D > D_4^*$ реализуются все обычные внутризеренные дислокационные процессы, например, процессы размножения и аннигиляции дислокаций [265].

В зависимости от свойств нанокристаллов некоторые из этих областей могут отсутствовать. Критический размер зерна D^* , начиная с которого выполняется классическое соотношение Холла–Петча, может находиться в одном из интервалов (I–IV) размеров нано- и субмикрозерен.

3.4.5. Структурная классификация нанокристаллов с позиций их деформационного поведения. Само понятие «нанокристалл», введенное Г. Гляйтером в 1981 г. вместо обычного понятия «поликристалл с малым размером зерна», подразумевает, что переход к нанокристаллическому состоянию реализует существенный качественный скачок в механическом поведении твердого тела. С нашей точки зрения, таким качественным скачком может служить переход от классических дислокационных мод пластической деформации, присущих обычным кристаллам, к доминирующей роли недислокационных зернограницных мод, проявляющихся в нанометровом диапазоне размера зерен, когда силы изображения «выталкивают» обычные дислокации из наноразмерных зерен поликристаллического ансамбля [266]. Таким образом, переход к аномальной зависимости Холла–Петча и к другим особенностям пластической деформации и разрушения нанокристаллических материалов, с нашей точки зрения, является следствием кардинального изменения структурного механизма пластического течения.

Во введении мы детально рассмотрели соотношение между относительной долей кристаллической матрицы, относительной долей ГЗ и относительной долей областей тройных стыков в зависимости от размера зерна в идеальном поликристаллическом однофазном материале. По мере снижения размера зерна происходит плавное увеличение доли границ зерен до максимального значения 0,45, а затем при последующем снижении размера кристаллитов — плавное уменьшение. При очень малых размерах происходит снижение доли объема, занятой границами зерен, но при этом резко возрастает доля объема, занятая тройными стыками. Следовательно, в нанометровом диапазоне размеров зерен (менее 15–20 нм) определяющую роль в различных процессах (в том числе в процессах деформации и разрушения) должны играть не столько границы зерен, сколько тройные (и, возможно, более высоких порядков) стыки границ зерен — преобладающие элементы структуры в этом размерном диапазоне нанокристаллов.

В соответствии с вышесказанным, разделим всю размерную шкалу нанокристаллов на графиках на рис. В.2 на три области: «больших», «средних» и «малых» нанокристаллов (рис. 3.49). В «больших» нанокристаллах преобладающим элементом структуры являются собственно кристаллы, в «средних» — границы зерен и в «малых» — тройные стыки. Граничные значения размера нанокристаллов, соответствующие переходу от одного типа нанокристаллов к другому, весьма условны и, возможно, несколько размыты. Их конкретные значения зависят от целого ряда структурных параметров (например, от ширины границ зерен и от характера распределения нанокристаллов по их размерам).

Основной тезис предлагаемой классификации нанокристаллов с позиций их деформационного поведения сводится к следующему [267]: в «больших», «средних» и «малых» нанокристаллах доминируют различные механизмы пластической деформации, определяемые преобладающим элементом структуры (собственно кристаллами, границами

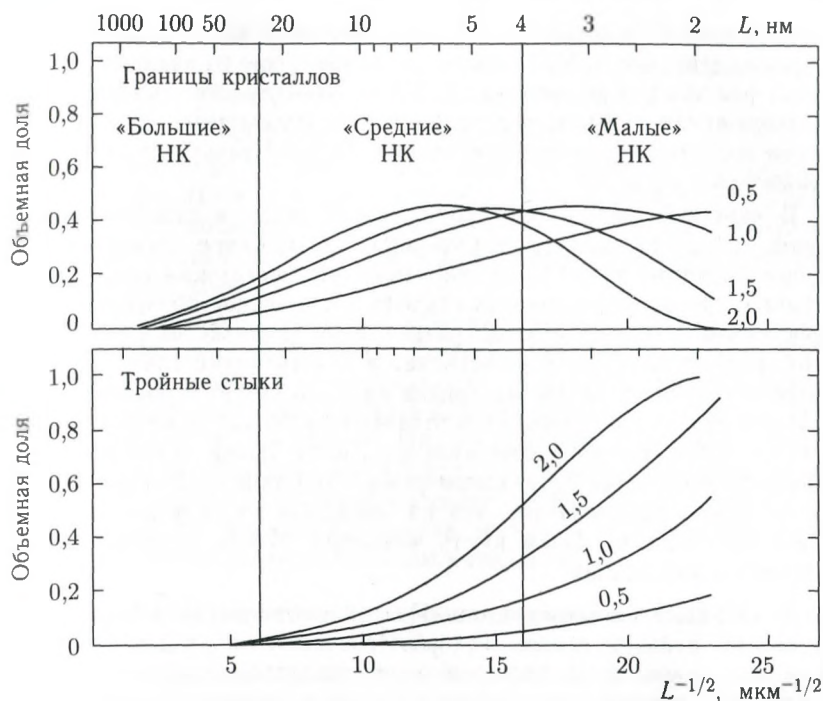


Рис. 3.49. Структурная классификация нанокристаллических материалов, основанная на доминирующем вкладе в структуру различных элементов структуры и определяющая моду пластического течения; L — условный размер кристаллической фазы

зерен или тройными стыками зерен соответственно). Рассмотрим кратко, о каких механизмах деформации идет речь.

1. «Большие» нанокристаллы. В полной мере справедливо дислокационное описание процессов деформации. Соответственно, для «больших» нанокристаллов должно выполняться соотношение Холла–Петча и, возможно, наблюдаться незначительное отклонение от него, связанное со стесненным зарождением и размножением дислокаций или с другими причинами, имеющими дислокационную природу [введение: 18].

2. «Средние» нанокристаллы. Пластический сдвиг происходит при активном участии границ зерен. Один из наиболее реальных действующих структурных механизмов — зернограничное микропроскальзывание (включая относительно низкие температуры). Применимость ЗГМП в качестве возможного механизма пластического течения нанокристаллов мы подробно обсудили в разделах 3.4.3 и 3.4.4 данной главы. Как теоретически [26], так и с помощью компьютерного моде-

лирования [254] и структурных исследований [268] была показана реальность действия ЗГМП в нанокристаллах. Одно из важнейших следствий реализации механизма ЗГМП — зависимость деформирующего напряжения от размера нанокристаллов подчиняется соотношению, прямо противоположному зависимости Холла–Петча: при снижении d снижается и $\sigma_y(HV)$.

В наиболее четком виде роль границ зерен в пластическом течении «средних» нанокристаллов видна на примере нанокристаллов, сформированных путем контролируемой кристаллизации аморфного состояния, где на определенных стадиях термической обработки можно сформировать нанокристаллы, разделенные тонкими аморфными прослойками, по которым осуществляется пластический сдвиг. Значение предела текучести такого материала линейно растет с ростом размера нанокристаллов и со снижением толщины аморфных межзеренных прослоек в противоречии с зависимостью Холла–Петча. В пределе, когда аморфные прослойки будут соизмеримы с толщиной «обычных» границ зерен можно предполагать, что их аморфная структура сохранится, и мы по существу будем иметь механизм ЗГМП, протекающий по аморфным прослойкам.

3. «Малые» нанокристаллы. Подход к объяснению механического поведения нанокристаллов, который связан с определяющей ролью тройных стыков, представляется весьма плодотворным, поскольку существенное увеличение их объемной доли в «малых» нанокристаллах может положительно сказаться на облегчении процессов пластической деформации [269]. Более детально роль тройных стыков в процессе пластической деформации нанокристаллов была рассмотрена нами в разделе 3.4.3 данной главы. Было отмечено, что пластическая деформация нанокристаллов осуществляется в результате пластических поворотов зерен, рассогласование которых вызывает зарождение частичных дисклинаций в стыках межзеренных границ. Особенностью механического поведения «малых» нанокристаллов является существование зависимости $\sigma_y(d)$, которая соответствует обратному соотношению Холла–Петча, но при этом может не соответствовать зависимости $\sigma_y(d)$, присущей «средним» нанокристаллам.

Предложенное разделение всех нанокристаллов на три типа («большие», «средние» и «малые») позволяет глубже понять кардинальные изменения в механическом поведении, которые являются следствием размерного эффекта. В конечном счете, можно утверждать, что соотношение Холла–Петча, которое непосредственно связано с дислокационной природой пластического течения поликристаллов, перестает на определенном этапе перехода к наноразмерным параметрам отдельных кристаллов правильно отражать физико-механические закономерности пластического течения. Как следствие этого, представляется более корректным говорить не об изменении определенных параметров соотношения Холла–Петча при переходе от «больших» к «средним»

нанокристаллам, а о реализации принципиально нового соотношения $\sigma_y(d)$, основанного на недислокационных механизмах пластической деформации в «средних» и «малых» нанокристаллах.

Необходимо сделать два важных замечания.

1. При переходе от одного типа нанокристаллов к другому или при существовании в поликристаллическом ансамбле распределения по размерам, охватывающего нанокристаллы различного типа, возможна реализация смешанных механизмов деформации, имеющих, очевидно, более сложный характер.

2. Предлагаемая структурная классификация с позиций деформационного поведения может быть отнесена отнюдь не ко всем наноматериалам, а только к нанокристаллам. В других наноструктурных материалах процессы пластического течения подчиняются другим, пока что совершенно не изученным закономерностям. Например, данное рассмотрение не объясняет особенности пластической деформации материалов, прошедших мегапластическую (интенсивную) деформацию, поскольку эта группа наноматериалов относится не к нанокристаллическим, а к нанофрагментированным материалам.

3.4.6. Особенности механического поведения аморфно-нанокристаллических сплавов (АНС). Поскольку переход из аморфного состояния в нанокристаллическое является фазовым переходом первого рода, в процессе нанокристаллизации, как правило, возникают двухфазные структуры, которые можно интерпретировать как аморфно-нанокристаллические. Необычность сплавов с аморфно-нанокристаллической структурой состоит, в первую очередь, в том, что структурные (фазовые) составляющие такой системы кардинальным образом различаются, так как имеют максимальную (кристалл) и минимальную (аморфное состояние) степень атомной упорядоченности. Подобное «единство противоречивостей» приводит, очевидно, к ряду эффектов, сказывающихся в частности на механическом поведении этих материалов. Ситуация становится еще более драматичной, если кристаллическая фаза имеет наномасштабные характеристики (менее 100 нм).

Можно условно выделить два основных структурных состояния, формирующихся в АНС [введение: 11]: 1) сплавы со статистически распределенными наночастицами в аморфной матрице и 2) сплавы, содержащие преимущественно изолированные нанокристаллы, разделенные аморфными прослойками. Первая группа сплавов соответствует начальным этапам перехода из аморфного состояния в кристаллическое в процессе контролируемых термических воздействий, а вторая группа — более поздним (завершающим) стадиям этого процесса. Рассмотрим в деталях особенности механического поведения каждой из них.

АНС со статистически распределенными наночастицами в аморфной матрице. Существует четко сложившееся мнение о том,

что появление кристаллической или нанокристаллической фазы почти всегда приводит к росту прочностных характеристик аморфного состояния [270]. Принято считать, что рост прочности при нанокристаллизации обусловлен, главным образом, появлением в структуре высоко-модульной кристаллической фазы. В особой степени этот эффект проявляется в сплавах типа металл–металлоид при наличии в структуре боридов, силицидов и других аналогичных фаз [введение: 44]. Аналогичная ситуация наблюдается и в сплавах типа металл–металл в тех случаях, когда различие модуля упругости аморфной и кристаллической фаз достаточно велико [173]. В [271] сообщается о разработанной новой группе алюминиевых сплавов, содержащих до 90 % Al, получаемых частично кристаллизацией металлических стекол, которые сохраняют при этом свои пластичные характеристики и обладают прочностью на растяжение, которая в два раза выше прочности лучших коммерческих алюминиевых сплавов. В [272] методами рентгенографии, ДСК и высокоразрешающей электронной микроскопии исследовано образование и строение нанокристаллической структуры в сплавах системы Ni–Mo–B, содержащих от 27 до 31,5 ат.% Mo и 5 или 10 ат.% B. Показано, что с увеличением длительности изотермической выдержки (и одновременно с увеличением размера зерна) растет микротвердость. При этом наблюдается зависимость, обратная соотношению Холла–Петча. Предполагается, что микротвердость определяется в значительной степени аморфной матрицей, а увеличение микротвердости при образовании и росте нанокристаллов обусловлено повышением предела текучести аморфной матрицы вследствие перераспределения химических компонентов и обогащения матрицы бором и молибденом при образовании нанокристаллов. Вместе с тем, отмечены случаи, когда кристаллизация приводит к снижению прочности [171].

Помимо соотношения упругих модулей наночастиц и аморфной матрицы важную роль в изменении прочности при нанокристаллизации должны, очевидно, играть структурные параметры самой нанокристаллической фазы: размер частиц, их объемная плотность, объемная доля, тип кристаллической решетки, текстура, характер распределения по размерам и по объему аморфной матрицы и др.

В работе [273] было проведено детальное экспериментальное изучение деформационного поведения АНС с изолированными нанокристаллами, равномерно распределенными в аморфной матрице, которые были получены контролируемым отжигом аморфного состояния. Объектами исследования являлись образцы трех сплавов $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ (сплав 1), $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ (сплав 2), $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{B}_{10}\text{Si}_2$ (сплав 3), полученных методом спиннингования расплава. По относительной интенсивности рентгеновских линий от аморфной и нанокристаллической фаз определялась объемная доля нанокристаллов, а по степени уширения дифракционных максимумов — средний размер нанокристаллов.

Таблица 3.5. Структурные характеристики АНС [273]

	Сплав	Первичные нанокристаллы				
		Температура появления, °С	Форма	Фаза	Тип решетки	Период решетки, нм
1	Fe ₅₈ Ni ₂₅ B ₁₇	380	Кубоид	α	ОЦК	0,287
2	Fe ₅₀ Ni ₃₃ B ₁₇	360	Равноосная	γ	ГЦК	0,357
3	Ni ₄₄ Fe ₂₉ Co ₁₅ B ₁₀ Si ₂	340	Равноосная	γ	ГЦК	0,357

В табл. 3.5 приведены структурные особенности начальной стадии кристаллизации изучаемых АНС, сопровождающейся выделением первичных кристаллов.

На рис. 3.50, *a* представлена зависимость микротвердости HV от среднего размера d наночастиц α -фазы, сформировавшихся после отжига сплава 1 при 380 °С. Возле каждой экспериментальной точки указано соответствующее значение объемной плотности наночастиц (мкм⁻³), при котором проводилось измерение HV . Наблюдается за-

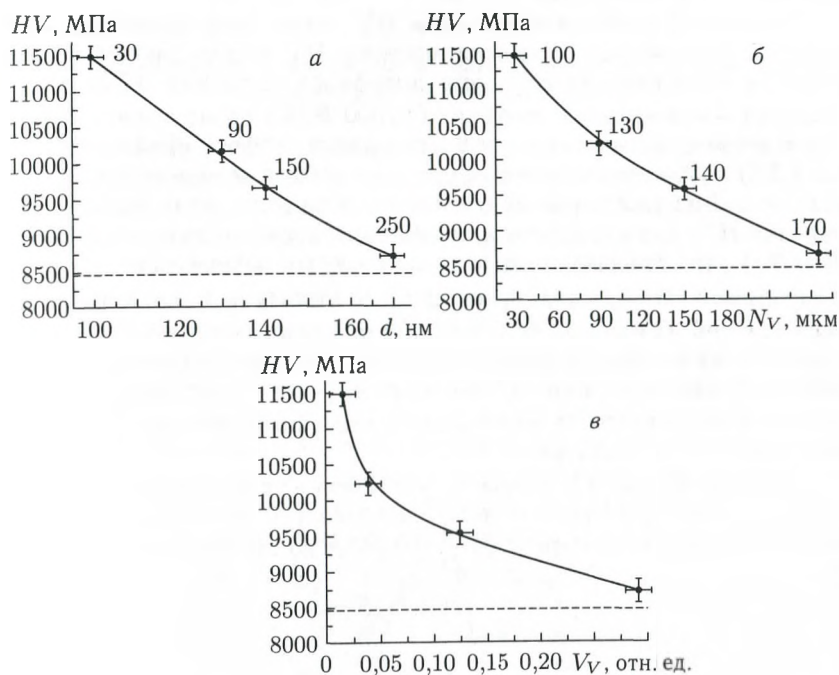


Рис. 3.50. Зависимость микротвердости сплава 1 от среднего размера (*a*), от объемной плотности (*б*) и от объемной доли (*в*) нанокристаллов при постоянной температуре отжига 380 °С

метное падение микротвердости по мере роста размера наночастиц. Аналогичным образом выглядят зависимости после отжига при других температурах и при постоянных продолжительностях отжига. На рис. 3.50, б представлена зависимость микротвердости сплава 1 от другого структурного параметра наночастиц, объемной плотности N_V , после отжига при 380 °С. У каждой экспериментальной точки указано значение соответствующего среднего размера наночастиц, при котором производилось измерение HV . Наблюдается явный спад микротвердости по мере увеличения объемной плотности наночастиц. При других параметрах отжига зависимость микротвердости от объемной плотности наночастиц носит аналогичный характер. Зависимость $HV(V_V)$ (рис. 3.50, в) строилась аналитически на основе экспериментальных данных, представленных на рис. 3.25, а, б, с учетом того обстоятельства, что объемная доля $V_V = \pi d^3 N_V / 6$ [274].

При значениях $V_V \leq 0,1$ отмечается заметное снижение микротвердости, а при более высоких значениях V_V зависимость $HV(V_V)$ выходит на насыщение. Зависимости $HV(V_V)$, соответствующие другим температурам, а также зависимости при различных фиксированных временах отжига подобны.

В сплаве 2 изменение значения HV носит иной характер. В результате термической обработки значение HV всегда линейно увеличивается относительно исходного аморфного состояния (8700 МПа), достигая максимального значения (10300 МПа) после отжига 390 °С, 2 ч. В связи с тем, что в сплаве 2 наблюдался «эффект «Файнмета» (см. разд. 3.2) и размер наночастиц в процессе отжига не изменялся (20 нм), величина d из рассмотрения в качестве параметра, влияющего на измерение HV , была исключена, и анализировалась только зависимость $HV(N_V)$, что эквивалентно в данном случае зависимости $HV(V_V)$. Зависимости $HV(V_V)$ для сплава 2 после отжига при постоянной температуре 360 °С или при постоянной длительности отжига 0,5 ч были близки к линейным (рис. 3.51). Для других параметров отжига они оказались аналогичными. В некоторых случаях зависимость $HV(V_V)$ можно было описать не линейным, а степенным законом с выходом значения HV на насыщение.

В сплаве 3, как и в сплаве 2, увеличение температуры и времени отжига всегда приводило к росту значения HV (от 8800 МПа в исходном аморфном состоянии до 12100 МПа после отжига 440 °С, 2 ч). Поскольку в сплаве 3 также наблюдался «эффект «Файнмета» (постоянство среднего размера наночастиц (20 нм) при различных параметрах отжига), имеется возможность анализировать только зависимость $HV(N_V)$ и тождественную ей $HV(V_V)$. На рис. 3.52 представлены зависимости $HV(V_V)$ при постоянной длительности (а) и температуре (б) отжига. При других температурах и длительностях отжига характер зависимостей носит аналогичный характер.

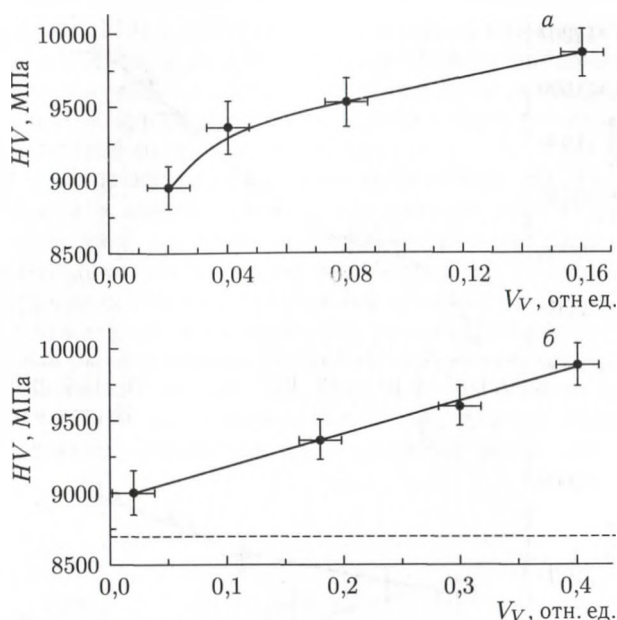


Рис. 3.51. Зависимость микротвердости сплава 2 от объемной доли нанокристаллов при 360 °С (а) и при 0,5 ч (б)

Как известно, возможным фактором влияния наночастиц на прочность АНС является более высокое значение их модуля Юнга E [введение: 14]. Во всех изученных АНС выделяются наночастицы — ОЦК или ГЦК твердые растворы замещения на основе железа и никеля (см. табл. 3.5). Имеющийся в сплавах в большом количестве бор (17 ат. % в сплавах 1 и 2, а также 10 ат. % в сплаве 3) в наночастицах практически не растворяется (менее 0,1 %) [275]. Это означает, что все атомы бора в процессе нанокристаллизации остаются в аморфной матрице. В этом случае резкое различие между значениями E аморфных и кристаллических фаз, которое для одного и того же химического состава сплава может достигать 30–50 % [введение: 14], заметно нивелируется. В самом деле, для выделяющихся в исследованных сплавах нанокристаллов значение E находится в интервале 200–210 ГПа [276], а значения E для аморфной матрицы, сохраняющей высокую концентрацию бора, варьируется в пределах 195–200 ГПа [277].

Предел текучести σ_y (или твердость HV) двухфазной АНС возрастает по мере роста объемной доли нанокристаллических частиц в соответствии с правилом аддитивного сложения модулей Юнга структурных составляющих в соответствии с зависимостью [глава 2: 4]:

$$\sigma_y(HV) = \sigma_y^{\text{ам}} \left(HV^{\text{ам}} \left\{ 1 + v_f \left[\left(\frac{E_{\text{нк}}}{E_{\text{ам}}} \right) - 1 \right] \right\} \right), \quad (3.55)$$

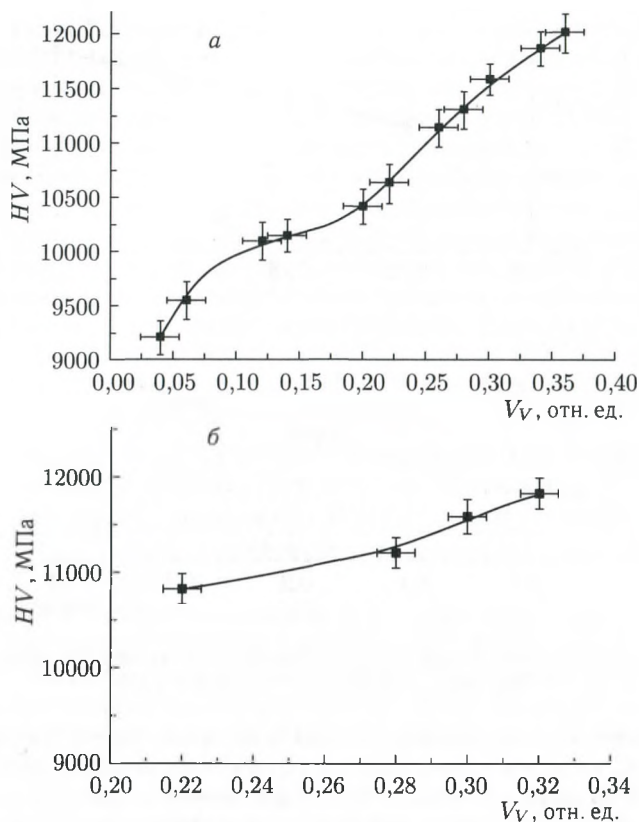


Рис. 3.52. Зависимость микротвердости сплава 3 от объемной доли нанокристаллов при 1,5 ч (а) и при 420 °С (б)

где $\sigma_y^{\text{ам}}$ и $HV^{\text{ам}}$ — соответственно предел текучести и твердость аморфной матрицы; v_f — объемная доля нанокристаллической фазы; $E_{\text{ам}}$ и $E_{\text{нк}}$ — модуль Юнга аморфной матрицы и нанокристаллической фазы соответственно. Для сплавов 1–3 максимально возможное значение $E_{\text{нк}}/E_{\text{ам}}$ составляет весьма близкую к 1 величину 1,076 и, следовательно, упрочнение за счет различия упругих модулей аморфной и кристаллической фаз нельзя рассматривать в нашем случае как основную причину изменения прочности АМС на стадии их кристаллизации.

Другой возможной причиной может явиться торможение наночастицами полос сдвига, которые распространяются в аморфной матрице. Процесс подобен торможению движущихся дислокаций в кристалле, содержащем когерентные или некогерентные частицы второй фазы. Такие эффекты действительно были обнаружены экспериментально методом ПЭМ [278] и рассчитаны теоретически [279]. Таким образом,

авторам работы [278] представилась уникальная возможность проанализировать в чистом виде (без дополнительного значимого влияния эффекта упругих модулей) упрочнение, связанное с взаимодействием при пластической деформации полос сдвига и наночастиц в зависимости от их объемной плотности и размера.

На рис. 3.53 показаны суммарные зависимости $HV(V_V)$ для всех использованных в работе режимов термической обработки и, следовательно, для всех реализованных двухфазных состояний. При их анализе необходимо учитывать два обстоятельства. Во-первых, сравнивая структурные состояния, полученные при различных температурах и временах отжига, мы допускаем определенную погрешность, связанную с тем, что структурные состояния аморфной матрицы и, возможно, нанокристаллических частиц при этом могут несколько отличаться. Во-вторых, так как для сплавов 2 и 3 наблюдается эффект стабилизации размеров наночастиц, обнаруженный ранее для аморфных

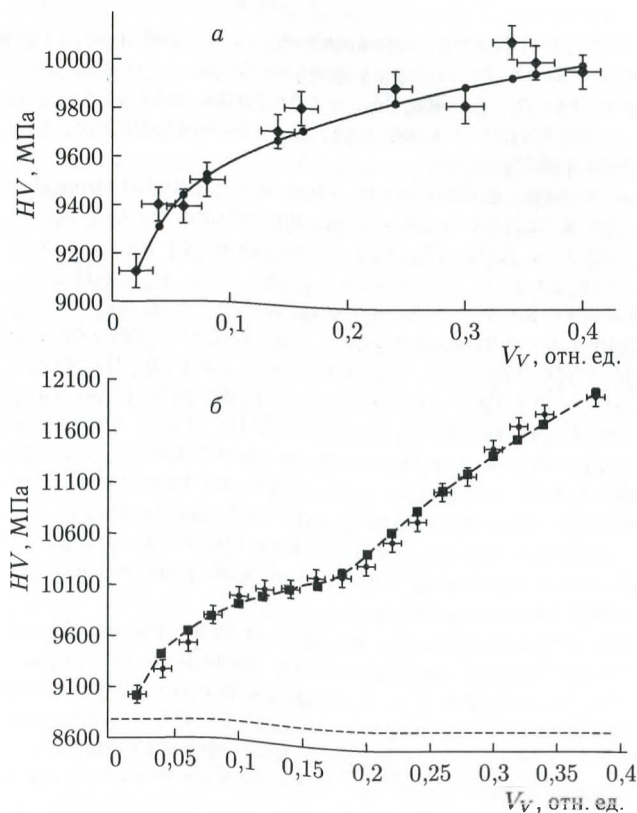


Рис. 3.53. Зависимость микротвердости сплава 2 (а) и сплава 3 (б) от объемной доли нанокристаллов для всех исследованных состояний

сплавов типа «Файнмет» Fe-Si-B-Nb-Cu [74], мы имеем возможность анализировать с помощью графика на рис. 3.53 зависимость $HV(N_V)$, поскольку $V_V = Kd^3 N_V$, где K — численная константа.

График на рис. 3.53, а для сплава 2 может быть описан зависимостью типа $HV = K(V_V)^n$, где $n = 1/3$. Зависимость на рис. 3.53, б для сплава 3 разбивается на два участка ($(V_V)_{кр} = 0,2$), каждый из которых аналогичен зависимости, полученной для сплава 2.

Напрашивается аналогия между деформацией АНС и упрочнением за счет торможения скользящих в кристалле дислокаций на некогерентных и непорезаемых частицах. В соответствии с механизмом Орована, развитым на его основе теорией Эшби и модифицированной теорией плоских скоплений оровановских петель на частицах, которые удовлетворительно описывают экспериментальные результаты, имеем [280]:

$$\sigma = \sigma_0 + cG \left(\frac{V_V b}{d} \right)^{1/2} \varepsilon, \quad (3.56)$$

где σ — деформирующее напряжение, σ_0 — деформирующее напряжение в кристалле, не содержащем частицы, c — константа, равная 0,1–0,6, G — модуль сдвига, V_V — объемная доля частиц, b — вектор Бюргерса скользящих дислокаций, d — размер частиц, ε — степень пластической деформации.

Как мы видим, наблюдается заметное сходство между влиянием объемной доли частиц и объемной плотности частиц на упрочнение в кристаллах и в АНС. Различие заключается лишь в том, что показатель степени n в кристаллах равен $1/2$, а в АНС — $1/3$. Подобная аналогия не является неожиданной, поскольку полосы сдвига, реализующие пластический сдвиг в аморфном состоянии, являются на мезоуровне эффективными дислокациями, вектор Бюргерса которых точно не определен. При этом мощность сдвиговой деформации в такой полосе составляет тысячи процентов [281]. Более низкое значение n свидетельствует о том, что торможение полос сдвига частицами в АНС менее эффективно, нежели в кристаллах по механизму Орована. По всей видимости, нанокристаллические частицы размером около 20 нм являются частично перерезаемыми, или существует иной, более эффективный, чем в кристаллах, механизм преодоления полосами сдвига частиц нанокристаллической фазы.

Ситуация с рассмотрением вопроса о том, каким образом влияет размер нанокристаллов на упрочнение аморфной матрицы, осложняется тем, что в сплавах 2 и 3 обнаруживается эффект торможения роста нанокристаллической фазы на стадии кристаллизации (эффект «Файнмета») и, следовательно, размерный эффект определить не представляется возможным. В сплаве 1 после выбранных режимов термической обработки наблюдается изменение среднего размера кристаллов от 100 до 170 нм, и мы в принципе могли бы проследить за размерным эффектом для значения HV . Но подобное рассмотрение будет некор-

ректным, поскольку при изменении среднего размера частиц в сплаве 1 одновременно изменяется их объемная плотность. Чтобы исключить влияние параметра N_V , авторы работы [278] воспользовались следующей процедурой.

Как видно из рис. 3.53, зависимость $HV = f(V_V)$ носит в сплавах 2 и 3 одинаковый характер: $HV \sim N_V^{1/3}$. Можно предположить, что эта же зависимость будет справедлива и для сплава 1. В этом случае можно привести все значения HV , полученные для сплава 1, к некоторым значениям, соответствующим одному и тому же, постоянному значению $(N_V)_0$. За стандартное значение было выбрано $(N_V)_0 = 100 \text{ мкм}^{-3}$, поскольку оно находится в середине интервала всех полученных значений N_V для сплава 1 после использованных в работе режимов термической обработки ($50\text{--}160 \text{ мкм}^{-3}$). Коэффициент корректировки рассчитывался как среднее значение коэффициентов для сплава 2 и 3 и составил $K_{\text{корр}} = 38,5 \text{ МПа} \cdot \text{мкм}^3$. На рис. 3.54 показана зависимость скорректированного значения $HV_{\text{корр}}$ для сплава 1 от среднего размера нанокристаллов d . Темными кружками обозначены значения $HV_{\text{корр}}$, соответствующие исходному аморфному состоянию ($d = 0$) и состояниям, полученным после реализованных в работе термических обработок ($d = 100\text{--}170 \text{ нм}$). Видно, что при значениях $d > 100 \text{ нм}$ микротвердость (прочность) падает с ростом среднего размера наночастиц. Вместе с тем, сопоставляя значения $HV_{\text{корр}}$ для $d = 0$ (аморфное состояние) и для $d > 100 \text{ нм}$, можно предполагать, что характер зависимости $HV_{\text{корр}} = f(d)$ носит в целом сложный и немонотонный характер. Для того чтобы воспроизвести эту зависимость в полном виде, недостает значений $HV_{\text{корр}}$ в интервале $d < 100 \text{ нм}$.

Для получения этих данных в работе [273] были проведены дополнительные эксперименты. Образцы сплава 1 отжигались изотермически при 400°C в течение очень коротких временных интервалов (3, 5

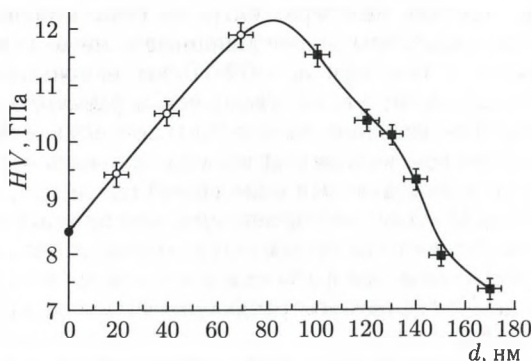


Рис. 3.54. Зависимость микротвердости $HV_{\text{корр}}$ от среднего размера d нанокристаллов для сплава 1 для всех исследованных состояний

и 10 мин) с целью зафиксировать самые ранние стадии нанокристаллизации. Для полученных значений среднего размера нанокристаллов, расположенных в аморфной матрице, были рассчитаны скорректированные значения микротвердости при $N_V = 100 \text{ мкм}^{-3}$, которые нанесены на график $HV_{\text{корр}} = f(d)$, представленный на рис. 3.29 в виде светлых кружков. В более полном виде эта зависимость — кривая с максимумом, соответствующим $d = 70\text{--}90 \text{ нм}$.

Известно (см. разд. 3.4.3), что в однофазных нанокристаллах наблюдается аномальная зависимость прочности от размера зерна, которая для обычных поликристаллов, как правило, описывается соотношением Холла–Петча [232] (рис. 3.37). Если сравнить зависимость 2 на рис. 3.13 и зависимость $HV_{\text{корр}} = f(d)$ на рис. 3.54, то бросается в глаза их явное сходство. При этом важно иметь в виду, что сравниваются зависимости от среднего размера нанокристаллов для двух совершенно различных структурных состояний. Зависимости на рис. 3.37 получены для однофазного поликристаллического (нанокристаллического) состояния. В случае АНС (рис. 3.54) речь идет о двухфазной структуре, когда кристаллическая фаза распределена в виде статистически расположенных равноосных наночастиц с объемной долей, не превышающей величину 0,4. Условно будем считать, что зависимость, находящаяся справа от области максимума HV на рис. 3.54, является «нормальной», поскольку она плавно переходит в область кристаллических частиц обычного размера, далекую от нанометрового диапазона. Эта зависимость несколько отличается от тех, которые реализуются в кристаллах, содержащих частицы второй фазы [280], но физически ее легко понять из следующих рассуждений: по мере роста размера частиц второй фазы торможение полос сдвига на кристаллических частицах становится все менее эффективным за счет более активного протекания деформационных процессов в самих частицах. При снижении их размера и при переходе в область наночастиц скольжение внутри них становится все менее активным, и наступает момент, когда нанокристаллическая фаза ведет себя как жесткие неперерезаемые частицы второй фазы, в которых полностью подавлены дислокационные и иные релаксационные процессы. Вместе с тем, при $d < 60\text{--}70 \text{ нм}$ начинают происходить аномальные процессы, не укладывающиеся в развитую выше структурную модель. Преодоление наночастиц полосами сдвига заметно облегчается и в пределе выходит на уровень напряжений, при котором полосы сдвига распространяются в аморфной матрице, не содержащей наночастицы ($d = 0$). Следует подчеркнуть, что аномальное поведение микротвердости (прочности) проявляется именно тогда, когда размер наночастиц кристаллической фазы становится меньше толщины полос сдвига ($60\text{--}70 \text{ нм}$ [281]), распространяющихся в аморфной матрице при пластической деформации.

Прежде чем перейти к обсуждению структурных механизмов пластической деформации АНС, будет полезно кратко рассмотреть особенности электронномикроскопического изучения полос сдвига в аморф-

ных сплавах, поскольку аморфная матрица является базовой структурной составляющей рассматриваемых АНС.

Пластическая деформация в аморфных сплавах может протекать по-разному: гомогенно или негомогенно [введение: 14]. При гомогенной пластической деформации каждый элемент твердого тела претерпевает пластическое формоизменение (рис. 3.55, а), так что однородно нагруженный образец испытывает однородную деформацию. При негомогенной пластической деформации пластическое течение локализовано в тонких дискретных полосах сдвига, а остальной объем твердого тела остается недеформированным (рис. 3.55, б).

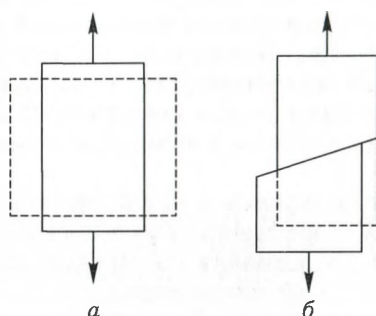


Рис. 3.55. Схема, поясняющая гомогенную (а) и негомогенную (б) пластическую деформацию образца

Негомогенное течение происходит при низких температурах ($T < 0,8T_k$) и высоких приложенных напряжениях ($\tau > G/50$). Оно, как правило, наблюдается при растяжении, сжатии, прокатке, волочении и других способах деформации ленточных, проволочных и массивных образцов аморфных сплавов. Негомогенное течение слабо реагирует на скорость активной деформации и демонстрирует практически полное отсутствие деформационного упрочнения.

Результирующая степень макроскопической деформации определяется числом полос сдвига, сформировавшихся в аморфной матрице при приложении внешней нагрузки. В свою очередь, склонность к образованию большого числа полос сдвига определяется рядом факторов и, в частности, схемой нагружения. Например, при одноосном растяжении наблюдается механическая неустойчивость, формируется малое число полос сдвига до катастрофического разрушения, и общая пластическая деформация достигает лишь 1–2%. В то же время при прокатке удается получить степень деформации до 50–60% [282]. Наибольшую степень пластической деформации при негомогенном течении удастся, по-видимому, достичь при изгибе ленточных образцов. Радиус изгиба в пределе может быть соизмерим с толщиной ленты, т.е. достигать значений 30–40 мкм [283]. Характерной чертой негомогенной пластической деформации, кардинально отличающей ее от гомогенной

деформации, является то, что негомогенное течение вызывает не возрастание, а наоборот, снижение степени порядка в аморфной матрице.

В случае негомогенной пластической деформации на поверхности продеформированных растяжением, сжатием, изгибом или прокаткой образцов формируются ступеньки сдвига. Эти ступеньки соответствуют выходу на поверхность полос сдвига. Они располагаются, как правило, под углом $45\text{--}55^\circ$ к оси одноосного растяжения (или сжатия) — под тем же углом к направлению прокатки, а также параллельно оси изгиба. Высота ступенек над поверхностью образцов достигает $0,1\text{--}0,2$ мкм, а толщина отдельных полос сдвига не превышает $0,05$ мкм. Отсюда ясно, что аморфные сплавы обладают огромной локальной пластичностью в области негомогенной деформации.

Проведенные эксперименты показали, что полосы сдвига характеризуются избирательным травлением [284]; они возникают в одних и тех же местах аморфной матрицы при повторном нагружении и в то же время исчезают при приложении к образцу деформации противоположного знака [285].

Особо интересны эксперименты *in situ*, фиксирующие характер зарождения и развития полос сдвига непосредственно в процессе деформации. Структурные исследования такого рода, выполненные с помощью растровой электронной микроскопии, показали [286], что можно выделить три стадии негомогенной деформации: стадия «гомогенной» деформации, при которой деформация происходит без регистрации на изображении полос сдвига; стадия, при которой сдвиговая деформация протекает путем образования и развития полос сдвига, и, наконец, заключительная стадия, на которой деформация локализуется только в некоторых полосах с образованием трещины в «голове» полос или в участках их пересечения. Измеренные в работе [286] время образования и скорость распространения полос сдвига составили соответственно $1,5$ мкс и $5 \cdot 10^{-5}$ м/с. При этом наблюдалось взаимное пересечение и ветвление отдельных полос сдвига, чем можно объяснить небольшое кажущееся деформационное упрочнение, наблюдаемое иногда на кри-вых деформации при растяжении.

В работе [287] средняя скорость движения полос сдвига составила $10^{-4}\text{--}10^{-3}$ м/с, а взаимодействие полос скольжения происходило не путем пересечения, а путем обхода препятствия с помощью образования вторичной полосы сдвига. Вполне возможно, что это связано с масштабным фактором, поскольку в работе [287] эксперименты *in situ* проводились методом растровой электронной микроскопии на тонких фольгах аморфных сплавов.

Более реальную возможность оценки изменения структуры в полосах сдвига дает метод просвечивающей электронной микроскопии [281]. Как видно из рис. 3.56 участок просвечивающей фольги, соответствующий ступеньке сдвига, имеет иную эффективную толщину, по сравнению с участком окружающей недеформированной матрицы. В том случае, когда угол Θ между направлением падающего пучка

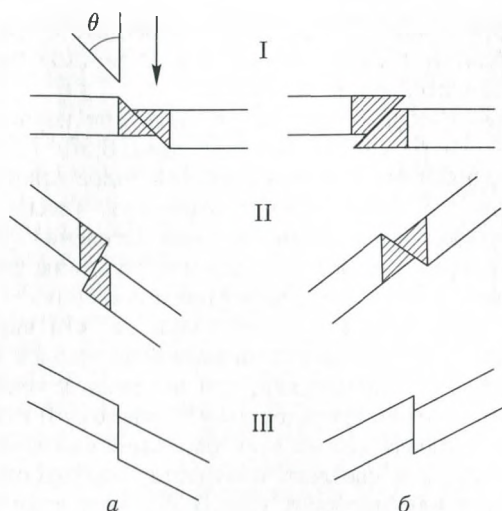


Рис. 3.56. Схема возникновения контраста при изучении аморфного сплава методом просвечивающей электронной микроскопии на полосах сдвига при различном расположении полос относительно падающего пучка электронов

электронов и эффективного сдвига, реализуемого полосой, составляет менее 180° (I на рис. 3.56, а и II на рис. 3.56, б), полоса сдвига наблюдается в виде светлой полосы на темном фоне (рис. 3.57, а); если $\theta > 180^\circ$ (II на рис. 3.56, а и I на рис. 3.56, б), то в виде темной полосы на светлом фоне (рис. 3.57, б). Случай формирования полосы сдвига, показанный на рис. 3.56, а, является более вероятным при растяжении, а случай, показанный на рис. 3.56, б — при сжатии. Экспериментальное изучение сдвига удобнее проводить не в светлом поле при действии прошедшего пучка электронов, а в темном поле при действии участка

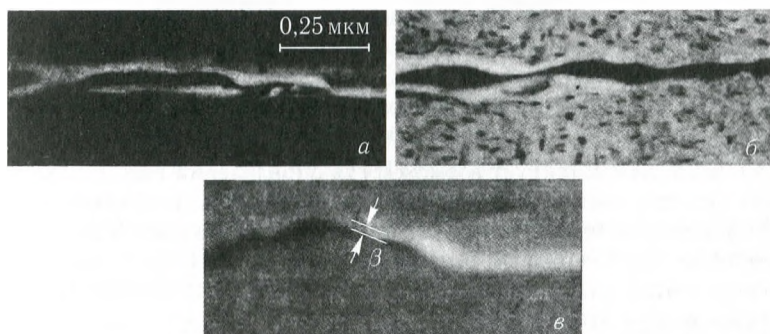


Рис. 3.57. Электронномикроскопическое изображение полос сдвига, сформировавшихся в процессе деформации при комнатной температуре в сплаве Fe₆₅Ni₁₇P₁₈: а — $\theta < 180^\circ$; б — $\theta > 180^\circ$; в — $\theta \approx 180^\circ$

первого диффузного кольца. При этом увеличивается разность интенсивностей в области полосы сдвига и вне ее (контраст от полосы деформации становится более четким).

Темнопольные изображения, полученные при изучении пластически деформированного сплава Fe-Ni-P (рис. 3.57) [281], позволяют выявить ряд морфологических особенностей полос сдвига: они «некристаллографичны», т.е. легко меняют локальную плоскость своей ориентации и характеризуются наличием точек ветвления (β на рис. 3.57). Особый интерес представляет определение толщины полос деформации. Схемы на рис. 3.56 соответствуют представлениям о полосе сдвига как о плоском образовании нулевой толщины, что является заведомым упрощением. В случае рассматриваемой двумерной модели полоса с плавно меняющейся ориентацией, при переходе в некоторых точках через положение, соответствующее углу θ , равному 0 или 180° (III на рис. 3.56), будет наблюдаться на электронномикроскопических изображениях в виде области светлого контраста, переходящего в области темного контраста или наоборот (рис. 3.58). При этом переход такого рода должен сопровождаться сужением локальной области выделенного контраста, доходящим до перетяжки (рис. 3.58, а). Тенденция к подобному поведению контраста хорошо видна на рис. 3.57. Здесь отдельные участки полосы сдвига наблюдаются в виде очень узких областей, поскольку в этих точках локальная ориентировка полосы близка к положению, соответствующему $\theta = 0$ или 180° . Если полоса сдвига имеет не нулевую, а какую-то определенную толщину, то изменение характера контраста должно сопровождаться формированием перетяжки (рис. 3.58, б), ширина которой β по существу соответствует толщине данной полосы сдвига (точнее, дает возможность оценить максимальное значение этой величины).

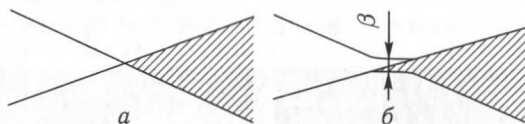


Рис. 3.58. Схема, поясняющая определение толщины полосы сдвига

Рис. 3.58 демонстрирует возможность определения толщины полосы сдвига при создании условий, когда $\theta \approx 0$. Точность измерения величины β по электронномикроскопическим снимкам невысока, в связи с чем увеличение достоверности оценки величины β требует проведения большого числа измерений и последующей статистической обработки получаемых при этом данных.

Следует отметить, что любые предварительно возникающие полосы деформации (точнее, ступеньки) в аморфном образце будут уничтожены в ходе электрополировки при изготовлении фольги для электронномикроскопических исследований, поэтому абсорбционный (и, очевид-

но, дифракционный) контраст от полос сдвига в этом случае не возникает. Иными словами, полосы сдвига становятся «невидимками».

Обратимся теперь к структурным исследованиям картины пластического течения в АНС с наночастицами, статистически распределенными в аморфной матрице. В работе [введение: 10] впервые электронномикроскопически было установлено, что при относительно небольшой (менее 0,4–0,5) объемной доле нанокристаллической фазы пластическая деформация реализуется путем образования сильно локализованных полос сдвига в аморфной составляющей АНС. В работе [288] для аморфного и частично кристаллизованного сплава на основе Zr обнаружено влияние нанокристаллизации на геометрические параметры полос сдвига: снижение средней длины и мощности (высоты ступенек), а также повышение плотности полос сдвига на поверхности образца, протестированного методом сканирующей электронной микроскопии. В работе [279] теоретически проанализированы возможные механизмы взаимодействия наночастиц с движущейся в аморфной матрице полосой сдвига. В работе [289] было предпринято детальное электронномикроскопическое изучение деформационного поведения АНС, полученных контролируемым отжигом быстрозакаленных аморфных металлических сплавов. В качестве объекта исследования использовался аморфный сплав $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$, полученный методом закалки из расплава с последующим контролируемым отжигом по различным режимам. Далее образцы подвергались микроиндентированию для инициирования локальных полос сдвига. Изучение структуры и фазового состава производилось с помощью просвечивающей электронной микроскопии, поэтому полосы сдвига создавались в полностью готовых для исследования фольгах толщиной до 0,1 мкм воздействием алмазной пирамиды — индентора. В результате этого в каждой фольге образовывалось большое число полос сдвига, пригодных для электронномикроскопического изучения.

С помощью контролируемой термической обработки (подбором оптимальных ее условий) в аморфном сплаве $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17}$ [289] было реализовано структурное состояние, при котором в аморфной матрице была равномерно распределена нанокристаллическая фаза, объемная доля которой не превышала 0,4. Были изучены картины пластической деформации АНМ, обусловленной локальным воздействием индентора на тонкую фольгу, заранее подготовленную для электронномикроскопического анализа. Было проанализировано более ста случаев взаимодействия полос сдвига с наночастицами.

Все наблюдавшиеся акты взаимодействия можно условно разделить на четыре большие группы (в скобках указан процент реализации рассматриваемого процесса):

I группа. Полоса сдвига огибает встречную наночастицу. На рис. 3.59, *a* представлен типичный электронномикроскопический снимок, демонстрирующий «эффект огибания». На рис. 3.60, *a* дана соответствующая схема процесса, когда полоса сдвига на своем пути

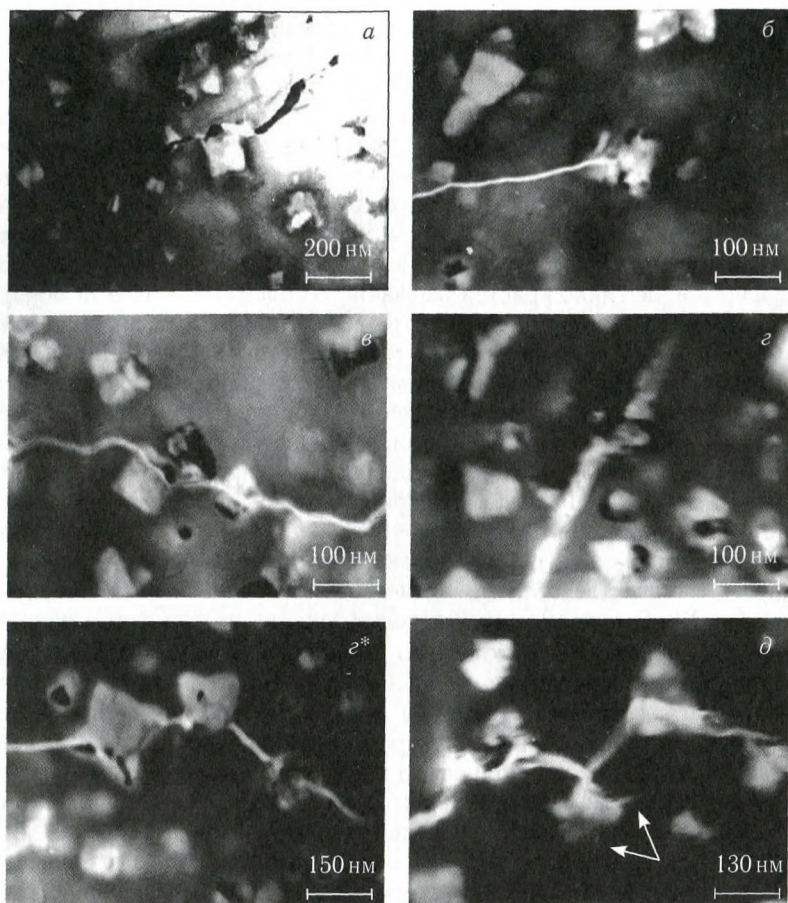


Рис. 3.59. Светлопольные электронномикроскопические изображения полос сдвига, взаимодействующих с нанокристаллами ($T = 653 \text{ K}$)

распространения огибает встречную наночастицу, изменяя траекторию движения в аморфной матрице. Движение полосы сдвига при огибании напоминает процесс двойного поперечного скольжения дислокации, преодолевающей жесткий барьер.

II группа. Полоса сдвига «застревает» во встречной наночастице. На рис. 3.59, б показан типичный случай торможения полосы сдвига на частице, при котором прекращается ее распространение. На рис. 3.60, б приведена схема «эффекта застревания». Следует отметить, что подобное явление наблюдалось существенно реже, чем альтернативные варианты взаимодействия, отнесенные к группам I и III.

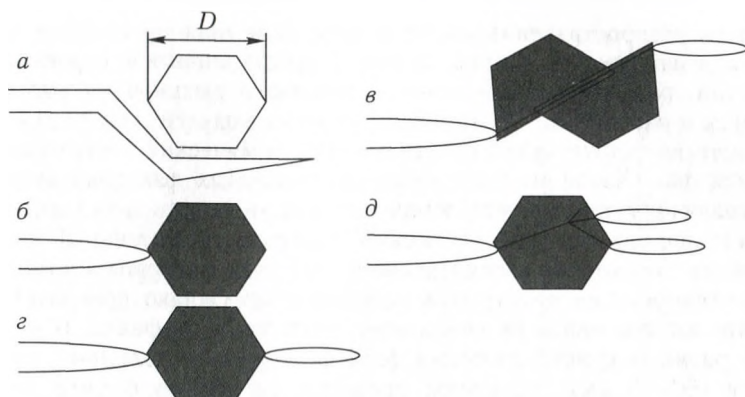


Рис. 3.60. Схемы возможного поведения полос сдвига с кристаллическими фазами в АНК

III группа. Полоса сдвига проходит сквозь наночастицу, как бы «перерезая» ее. Типичный случай представлен на электронномикроскопическом снимке рис. 3.59, в. Этот случай, очевидно, мог реализоваться, если полоса сдвига, распространявшаяся в аморфной матрице, смогла стимулировать дислокационное течение в наночастице, которое, в свою очередь, стимулировало образование полосы сдвига в аморфной матрице, но по другую сторону от наночастицы. Подобная «пластическая эстафета» схематично показана на рис. 3.60, в. Отметим, что этот механизм взаимодействия наряду с механизмом «огибания» наблюдался нами чаще всего.

IV группа. Полоса сдвига, упираясь в наночастицу, вызывает в ней очень большие упругие искажения, которые, в свою очередь, инициируют полосу сдвига в аморфной матрице по другую сторону от наночастицы. Как правило, траектория движения вторичной аккомодационной полосы совпадает с траекторией первичной полосы сдвига. Типичные электронномикроскопические снимки, иллюстрирующие процесс «упругой эстафеты» представлены на рис. 3.59, г и 3.59, г*. Схема этого механизма представлена на рис. 3.60, г.

Иногда, крайне редко удавалось наблюдать множественные эффекты вторичной аккомодации, когда упруго напряженный нанокристалл инициировал несколько вторичных полос сдвига в аморфную матрицу. рис. 3.59, д иллюстрирует этот достаточно редкий случай: испускание в аморфную структурную составляющую нескольких новых полос сдвига от границы нанокристалла (на фото указаны стрелками). Соответствующая схема представлена на рис. 3.60, з.

Среди факторов, влияющих на характер взаимодействия распространяющихся полос сдвига и наночастиц, расположенных в аморфной матрице, можно выделить следующие: мощность полос сдвига,

скорость распространения полос сдвига, взаимная ориентация полос сдвига и наночастиц, размер, форма и кристаллическое строение наночастиц, различие коэффициентов теплового расширения аморфной матрицы и наночастиц, соотношение упругих модулей аморфной и кристаллической структурной составляющих, химический состав выделяющихся фаз. Какой из этих вышеперечисленных факторов является определяющим при осуществлении того или иного варианта взаимодействия полос сдвига с наночастицами — весьма существенный вопрос. Вероятно, необходимо рассмотрение и учет ряда факторов в комплексе для интерпретации результатов исследования. Однако приоритетным, на наш взгляд, является реализация размерного эффекта. В случае, когда размеры кристаллических фаз соизмеримы с толщиной полосы сдвига (60–70 нм), возможны процессы выгибания фронта полосы между наночастицами и, как следствие, изменение ее траектории [279]. Вариант перерезания нановключения полосой сдвига происходит при условии, если его размер превышает некоторый критический, способствуя активизации развития полосы скольжения в кристаллической области под действием концентрации напряжений. Если при подходе полосы сдвига к нанокристаллу действующие системы скольжения расположены несоответствующим образом (очень малый фактор Шмидта), то в нем также невозможно зарождение дислокаций.

Анализ вероятности реализации того или иного механизма показал, что наиболее распространенным является механизм перерезания наночастиц — 52 %, в то время как вторичная аккомодация реализуется реже всего — 6 % (рис. 3.61). На приведенном рис. 3.62 прослеживается тенденция, что по мере достижения наночастицами определенного критического размера происходит смена приоритетного механизма их взаимодействия с полосами сдвига. Таким образом, установлено проявление размерного эффекта при анализе взаимодействия полос сдвига с нанокристаллами.

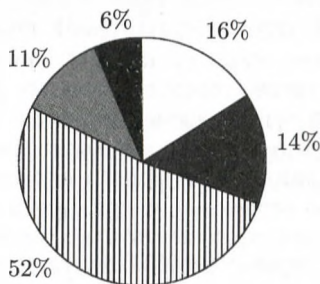


Рис. 3.61. Диаграмма распределения вероятности реализации механизмов взаимодействия ПС с нанокристаллами при $T = 643$ К: белый — огибание, темно-серый — торможение, заштрихованный — перерезание, серый — аккомодация первичная, черный — аккомодация вторичная

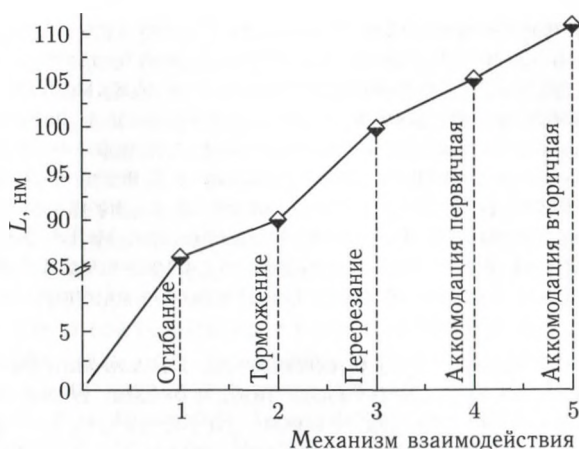


Рис. 3.62. Явление размерного эффекта при взаимодействии ПС с наночастицами

Наши экспериментальные исследования показали, что для выбранного сплава механизм огибания происходит вплоть до 85 нм. Движение ПС при огибании встречной наночастицы напоминает процесс двойного поперечного скольжения дислокации, преодолевающей жесткий барьер на наночастицах. По аналогии с работой [266] был установлен критический размер нанокристаллов, при превышении которого полоса сдвига способна проникнуть в него и «застыть», реализуя механизм торможения: $d_{кр} \approx 90$ нм [290] (рис. 3.62). При размере кристаллов выше 90 нм более вероятен механизм перерезания, когда полоса сдвига, распространяющаяся в аморфной матрице, может стимулировать дислокационное течение в наночастице, которая, в свою очередь, может стимулировать распространение аккомодационной полосы в аморфную матрицу по другую сторону от наночастицы.

Наконец, следует кратко обсудить на структурном уровне описанную ранее аномалию зависимости прочности (твердости) от размера наночастиц (см. рис. 3.54). При размере частиц менее 70–80 нм прочность падает со снижением размера (аналог аномалии зависимости Холла–Петча). Обращает на себя внимание тот факт, что $\delta = 70\text{--}80$ нм — это типичный размер толщины полос сдвига, распространяющихся в аморфной матрице [281]. По этой причине следует предложить еще один, пока еще не зафиксированный электронно-микроскопически, механизм взаимодействия наночастиц с полосами сдвига. При $d < \delta$ весьма реальным становится механизм «обтекания», когда наночастица как бы погружается внутрь распространяющейся полосы сдвига. Чем больше разница между d и δ , тем, очевидно, легче это будет происходить в соответствии с ниспадающей ветвью на зависимости $HV(d)$ на рис. 3.54.

Отметим три важных обстоятельства. Во-первых, картина взаимодействия носит вероятностный характер и зависит, помимо размера наночастиц от ряда других факторов (мощность полосы сдвига, скорость ее распространения, взаимная ориентация полосы и наночастицы, ее форма и др.). Во-вторых, установление факта перерезания наночастиц полосами сдвига однозначно свидетельствует о возможности дислокационного течения (или его близкого аналога) в наночастицах, которая однако резко снижается при размере наночастиц менее 80 нм. В-третьих, полученные результаты, по-видимому, справедливы с некоторыми оговорками и для случая, когда наночастицы формируются не в аморфной матрице, а в кристалле.

АНС, содержащие преимущественно изолированные нанокристаллы, разделенные аморфными прослойками. В нанокристаллах этого типа аморфные прослойки можно рассматривать как «размытые» границы зерен. Если предположить, что отдельные нанокристаллические области размером X разграничены вязкими аморфными прослойками толщиной Δ (рис. 3.63) и что деформация подобной аморфно-нанокристаллической системы будет проходить по аморфным прослойкам (своего рода зернограничное проскальзывание, механизм которого связан с распространением зоны пластического сдвига в разупорядоченных межкристаллитных областях), то значение предела текучести такого НМ при условии, что $\Delta \ll X$ и $X = N^{1/3}L$ (N — среднее число нанокристаллов размером L в одном поликристаллическом блоке), можно представить в следующем виде [230]:

$$\sigma_T = \left(\frac{\sigma_0}{2}\right) \left(1 + \frac{2}{3} \frac{X}{\Delta}\right). \quad (3.57)$$

Такой нанокристалл будет пластически деформироваться без упрочнения до деформации порядка $\epsilon_c \approx \Delta/X$. В частном, но весьма распро-

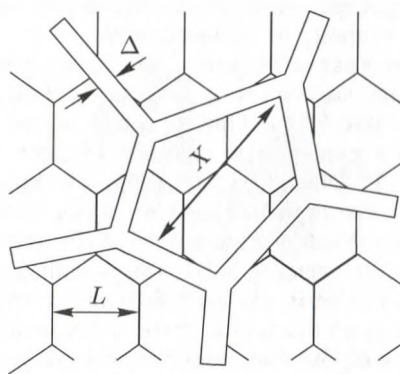


Рис. 3.63. Структурная модель нанокристалла с аморфными межкристаллитными прослойками

страненном на практике случае, когда каждый нанокристалл отделен от соседних аморфной прослойкой, мы должны положить в уравнении (3.57) $X = L$. Как следует из уравнения, величина предела текучести для такого материала линейно растет с ростом размера нанокристаллов и со снижением толщины аморфных межзеренных прослоек в противоречии с зависимостью Холла–Петча. В подтверждение вышеописанной модели экспериментально [введение: 10] удастся показать, что твердость (прочность) такого структурного состояния действительно растет по мере снижения толщины аморфных прослоек и увеличения среднего размера нанокристаллов (рис. 3.64). В пределе, когда аморфные прослойки станут соизмеримыми с толщиной «обычных» границ зерен, можно предполагать, что их аморфная структура сохранится [291] и мы будем иметь механизм зернограничного микропроскальзывания, протекающего тем же способом (по аморфным прослойкам). В связи с вышесказанным следует обратить внимание на интересные результаты, полученные в работе [292]. Был исследован сплав $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, хорошо известный в аморфном состоянии после закалки из расплава как аморфный аналог магнитномягкого сплава, активно используемого в электротехнике. Размер зерна менее 65 нм был получен путем серии контролируемых отжигов. После деформации в сплаве, как и следовало ожидать, не было обнаружено никаких признаков дислокаций. Интересно, что в интервале значений $L = 65\text{--}70$ нм было обнаружено осязаемое снижение твердости (рис. 3.65), что согласно данным мессбауэровской и рамановской спектроскопии связано со снижением числа ближайших соседей и соответствующим снижением плотности в зернограничных областях. Это, безусловно, должно приводить к облегчению процессов зернограничного микропроскальзывания и к соответствующему снижению прочности. Следует, однако, иметь в виду, что в нанокристаллическом состоянии этот сплав не является однофазным и на механические свойства могли повлиять процессы перераспределения компонентов между фазами (в особенности атомов бора).

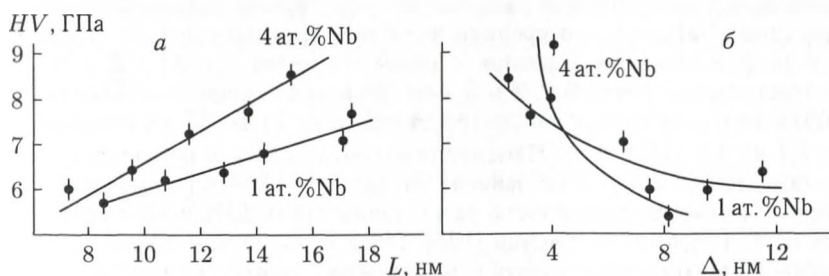


Рис. 3.64. Экспериментальная зависимость микротвердости от среднего размера нанокристаллов (а) и от средней толщины межкристаллитных аморфных прослоек (б) для сплава Fe-Si-B-Nb-Cu («Файнмет»)

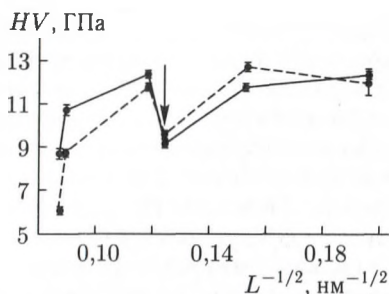


Рис. 3.65. Зависимость микротвердости от размера зерна для сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, полученного отжигом аморфного состояния; измерения проводились на контактной (сплошная линия) и свободной (штриховая линия) поверхностях ленты, полученной методом спиннингования

3.4.7. Разрушение нанокристаллических сплавов. Изучение особенностей развития трещин в нанокристаллах представляется важным в связи с поиском возможностей повышения вязкости разрушения (трещиностойкости) хрупких материалов с дисперсной структурой. Имеются опытные данные о повышенных значениях вязкости разрушения многофазных хрупких материалов в наноструктурном состоянии [введение: 4, 5]. С другой стороны, ряд данных [293], свидетельствует о том, что для нанокристаллов повышение пластичности не достигается. Только начинают появляться первые теоретические работы, в которых изучались размерные эффекты прочности нанокристаллов и, в особенности, развития в них трещин [294, 295].

Фрактографические исследования поверхностей хрупкого разрушения нанокристаллов выявили доминирующую роль механизма интеркристаллитного разрушения [296, введение: 4, 5]. В [297] методом индентирования измерялась вязкость разрушения нанокристаллов Fe-Mo-Si-B , полученных контролируемым отжигом аморфного состояния с размером зерна фазы $\alpha\text{-Fe}$ от 11 до 35 нм. Установлено, что доминирующий механизм разрушения — интеркристаллитное развитие трещины. Найдено, что средняя величина ямок разрыва на поверхности разрушения для образцов с размером зерна $d = 11, 25$ и 35 нм соответственно равна 0,5, 2 и 5 мкм. Величина трещиностойкости для образцов с размером зерна, возрастающего от 11 до 35 нм повышается от 2,7 до 4,6 МПа $\cdot \text{м}^{1/2}$. Изменение сопротивления разрушения с вариацией размером зерна не зависит от пластической деформации [297]. Вместе с тем, на поверхности разрушения таких материалов выявлены следы пластического течения [185]. Предполагается, что пластическая деформация может оказывать существенное влияние на условия разрушения нанокристаллов.

Особенности хрупкого разрушения нанокристаллических материалов. Характер развития трещины в поликристалле и, соответствен-

но, условия реализации транс- или интеркристаллитного разрушения будут определяться соотношением когезионной γ_0 и зернограничной γ_e энергий разрушения. Удельные энергии транс- и интеркристаллитного разрушения имеют вид

$$\gamma_0 = 2\gamma, \quad \gamma_e = \eta(2\gamma + 2\gamma_s - \gamma_b), \quad (3.58)$$

где γ и γ_b — удельные энергии свободной поверхности и ГЗ соответственно, γ_s — энергия ступенек скола, η — фактор неровности поверхности разрушения.

В обычных поликристаллических материалах вклад стыков ГЗ в энергию разрушения пренебрежимо мал и не учитывается при анализе разрушения [298]. Объемная доля материала, связанного с ГЗ и тройными стыками, увеличивается при уменьшении размера зерна. Для нанокристаллов объемная доля тройных стыков становится сравнимой с объемными долями ГЗ и внутризеренного материала (см. введение) и нужно учитывать их вклад в энергию разрушения. При распространении трещины в материале эффективная энергия разрушения будет равна

$$\gamma_0^* = f_0\gamma_0 + f_b\gamma_b + f_j\gamma_j, \quad (3.59)$$

где f_0 , f_b , f_j — доля площади поверхности трещины, приходящаяся на внутренний объем зерен, границы и стыки ГЗ соответственно, зависящие от траектории развития трещины, а γ_0 , γ_b , γ_j — вклады в удельную энергию разрушения нанокристалла от соответствующих структурных составляющих.

Если плоскость распространения трещины перпендикулярна оси приложения внешнего напряжения σ и ее вершина отклоняется от своей траектории, то для кинкообразной трещины, ориентированной под углом θ к плоскости основной, локальные коэффициенты напряжений k_1 и k_2 [299] равны

$$k_1 = \cos^3(\theta/2) K_1, \quad k_2 = \sin(\theta/2) \cos^2(\theta/2) K_1, \quad K_1 = \zeta \sigma \sqrt{L}, \quad (3.60)$$

где ζ — численный коэффициент, L — длина основной трещины.

Условие развития трещины вдоль грани зерна под углом θ к основной плоскости [298]:

$$k_1^2 + k_2^2 \geq \left[\frac{2E\gamma_e}{1-\nu^2} \right]. \quad (3.61)$$

$E = 2\mu(1+\nu)$ — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, μ — модуль сдвига. При условии

$$K_1 \geq K_{1c} = \left(\frac{2E\gamma_0^*}{1-\nu^2} \right)^{1/2} \quad (3.62)$$

трещина будет развиваться в объем зерна, что приведет к транскристаллитному типу разрушения.

При интеркристаллитном разрушении для нанокристаллов становится значительным вклад линейного натяжения поверхности трещины в энергию разрушения. При выгибании фронта трещины между зернами или его искривлении с малым радиусом кривизны r энергия разрушения равна [295]

$$\gamma_e^* = \gamma_e + \frac{T}{r}, \quad (3.63)$$

где T — линейное натяжение фронта трещины, $2r \approx d$ — размер зерна.

Из сравнения (3.61), (3.62) следует условие реализации интеркристаллитного типа разрушения:

$$\left(\frac{\gamma_e^*}{\gamma_0^*} \right) \leq \cos^4 \left(\frac{\theta_{\max}}{2} \right). \quad (3.64)$$

Подстановка характерных значений параметров в (3.59), (3.63) дает оценку повышения удельной энергии разрушения для нанокристалла с размером зерна 10–20 нм за счет учета стыков ГЗ и поверхностного натяжения интеркристаллитной трещины на 15–20%.

Размер трещины Гриффитса в однородном континуальном материале [298] равен

$$L_G = \frac{4E\gamma_0^*}{\pi(1-\nu^2)\sigma_f^2}.$$

При $\gamma_0^* = \mu b/20$, где b — межатомное расстояние, $\sigma_f = \mu/50$ получаем $L_G \approx 500b \gg d$ (~ 10 нм), т. е. размер трещины Гриффитса может быть намного больше размера зерна нанокристалла. Из-за высокой плотности ГЗ и их стыков в нанокристалле не может реализоваться чисто транскристаллитное разрушение. Фронт трещины, даже при прямолинейной траектории ее развития, периодически проходит по материалу, связанному с внутренним объемом зерен, ГЗ и их стыками, так что энергия разрушения периодически изменяется. При интеркристаллитном разрушении нанокристалла энергия разрушения в масштабе, намного большем размера зерна, также является периодической функцией длины трещины. Удельная энергия разрушения γ^* (вязкость разрушения G_c) является периодической (квазипериодической) функцией пути продвижения трещины с периодом, примерно равным размеру зерна d . При этом возникает ряд метастабильных термодинамически устойчивых состояний нанотрещин [294, 295].

Как известно, нанокристаллический материал можно представить как двухфазный, одной из фаз которого являются ГЗ, а другой — внутризеренные области. Вязкость разрушения наноматериала будет определяться обобщением формулы (3.59). Если объемные доли объемов, границ зерен и их стыков равны f_z , f_r и f_c соответственно, то вязкость разрушения можно представить в виде

$$G_c = G_z f_z + G_r f_r + G_c f_c, \quad (3.65)$$

где G_3 , G_r , G_c — критические скорости высвобождения энергии при движении трещины по объему, границам и стыкам зерен.

Объемные доли зеренной и зернограницной фаз соответственно равны:

$$f_3 \approx 1 - \frac{\delta}{d}, \quad f_r \approx \frac{\delta}{d}, \quad (3.66)$$

где δ — толщина ГЗ. Зависимость вязкости разрушения от размера зерна будет иметь вид

$$G_c = G_3 + \delta(G_r - G_3)d^{-1}. \quad (3.67)$$

При интеркристаллитном разрушении надо также учесть эффект увеличения эффективной длины трещины в $(1 + \psi f_3)^{1/2}$, где численный коэффициент $\psi \approx 2$ учитывает геометрию зерен.

С учетом повышения вязкости интеркристаллитного разрушения за счет трения берегов трещины в K_{II}/K_I раз [300] получаем

$$G_c^* = G_c (1 + \psi f_3)^{1/2} (1 - f_3^{1/2})^{-1}. \quad (3.68)$$

С помощью соотношений (3.67), (3.68) можно также оценить вязкость разрушения гетерофазных нанокристаллов. Комбинируя размеры и свойства фазовых составляющих в гетерофазных материалах или нанокompозитах, можно за счет повышения энергии разрушения при увеличении пути траектории интеркристаллитной или развивающейся по прослойке более хрупкой фазы трещины получить выигрыш в характеристиках трещиностойкости.

Критерий разрушения наноматериалов с неравновесными границами и некомпенсированными стыками зерен. Стык ГЗ, для которого величина некомпенсированного разворота соседних зерен равна Ω , создает дальнoдействующее поле упругих напряжений, подобное полю напряжений дисклинации мощностью Ω [301]. Дополнительная концентрация напряжений в стыках ГЗ может быть обусловлена некомпенсированными плотностями дислокаций в ГЗ. Равновесные размеры трещин, образующихся на дисклинациях, анализировались в [301–303]. Такие неравновесные ГЗ и их стыки могут оказывать существенное влияние не только на образование, но и на распространение трещины в материале.

Рассмотрим условие прохождения трещины длиной L через чередующиеся зоны растяжения и сжатия, вызванные стыковыми дисклинациями. Коэффициент интенсивности напряжений трещины в неоднородном поле напряжений [298]:

$$K_{\text{эфф}} = K_0 + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{a-d}^a \frac{\sigma(x) dx}{\sqrt{a-x}}, \quad K_0 = \sigma_a \left[\frac{\pi L}{2} \right]. \quad (3.69)$$

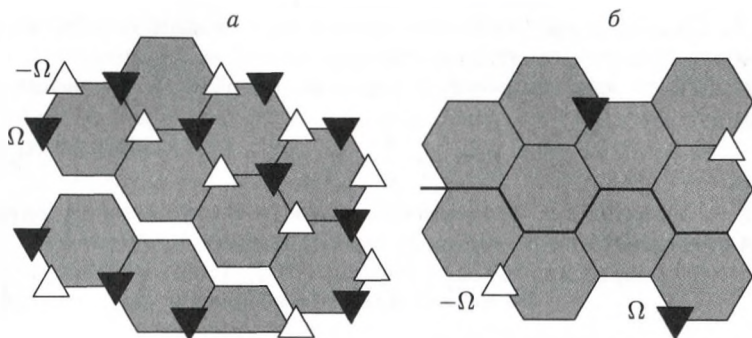


Рис. 3.66. Движение межзеренной трещины через систему нескомпенсированных тройных стыков (а) и между нескомпенсированными стыками границ (б)

Если все стыки ГЗ являются нескомпенсированными (рис. 3.66, а), а прочность границ низкая настолько, что реализуется интеркристаллитное разрушение, то трещина будет двигаться через систему чередующихся положительных и отрицательных дисклиний. Условие прохождения зернограницной (межфазной) трещины через чередующиеся зоны растяжения и сжатия от стыковых дисклиний — превышение коэффициентом интенсивности напряжений критического значения, определяемого из (3.69) при подстановке полей напряжений дисклинии [301], определяется соотношениями:

$$K_c = K_{cb} + \Delta K, \quad (3.70)$$

$$\Delta K = \zeta \left[\frac{\mu \Omega}{2\pi^{3/2}(1-\nu)} \right] d^{1/2}, \quad \zeta = 6,738, \quad (3.71)$$

где K_{cb} — критическое значение коэффициента интенсивности напряжений для распространения трещин по ГЗ в материале со скомпенсированными стыками границ. Когда только часть стыков ГЗ являются нескомпенсированными (рис. 3.66, б) трещине более выгодно двигаться между ними. Условие прохождения трещины между двумя нескомпенсированными тройными стыками, расстояние между которыми равно $Q_n = nd$:

$$\Delta K = \zeta_1 \sigma^* (Q_n)^{1/2}; \quad \sigma^* = 2 \left[\frac{\mu \Omega}{2\pi(1-\nu)} \right] \left[\ln \left(\frac{2R}{Q_n} \right) - 2 \right]. \quad (3.72)$$

Рассмотрим условие разрушения нанокристалла с нескомпенсированными тройными стыками и неравновесными ГЗ. Образование свободной поверхности в результате раскрытия трещины в материале с действующими внутренними напряжениями приведет к релаксации последних в ее окрестности.

Продвижение вершины трещины приведет к релаксации полей напряжения стыковых дисклиний, находящихся на линии движения

фронта. Кроме того, понизится энергия нескомпенсированных стыков, находящихся ни непосредственно на линии движения ее фронта, а на некотором небольшом расстоянии от нее. Выражения для энергий дисклинаций в центре кристалла размером R и вблизи его свободной поверхности на расстоянии ξ от нее равны соответственно [301]

$$E_{d(0)} = \frac{\mu\Omega^2}{4\pi(1-\nu)} R^2; \quad E_{d(1)} = \frac{\mu\Omega^2}{4\pi(1-\nu)} \xi^2; \quad (3.73)$$

так что при продвижении вершины трещины на dL энергия стыковых дисклинаций, находящихся на расстоянии не более L_e от поверхности трещины, т.е. в области площадью $L_e dL$, существенно понизится. L_e — радиус экранирования поля дисклинации в дисклинационном ансамбле. Анализ величины L_e [304] показывает, что $L_e \approx 3L^*$, где L^* — среднее расстояние между дисклинациями в ансамбле. При продвижении трещины на dL энергия дисклинационной системы в среднем понижается на $\Delta E = \varphi[\mu\Omega^2/4\pi(1-\nu)] L_e dL$, где φ — численный коэффициент порядка единицы. Релаксация полей напряжений приводит к снижению эффективной энергии разрушения на $\Delta\gamma_d$:

$$\Delta\gamma_d = \varphi \left[\frac{\mu\Omega^2}{4\pi(1-\nu)} \right] L_e. \quad (3.74)$$

Энергия неравновесных ГЗ [305] равна

$$\gamma_b = \gamma_{b0} + \Delta\gamma, \quad \Delta\gamma = \frac{\mu b^2 \rho \ln(R/2b)}{4\pi(1-\nu)}. \quad (3.75)$$

Критерий Гриффитса для трещины длиной L в таком материале будет иметь вид

$$\sigma_f = \left[\frac{4\mu(\gamma_e - \Delta\gamma_d)}{\pi(1-\nu)L} \right]^{1/2} + \zeta \left[\frac{\mu\Omega}{2\pi^2(1-\nu)} \right] \left(\frac{d}{L} \right)^{1/2}. \quad (3.76)$$

Оценим характерные значения параметров материала. Энергия совершенной высокоугловой ГЗ примерно втрое меньше энергии свободной поверхности $\gamma_b \approx \gamma/3$ [302]. Энергия неравновесных границ с избыточной плотностью дислокаций ρ $\gamma_{bn} \approx (4/3)\gamma$, тогда $\gamma_e \approx \mu b/30$. Среднее значение $\langle \Omega \rangle = 0,02-0,04$. При $L = (5-10)d$ имеем $\sigma_f \approx \mu/40$.

Влияние пластической деформации на зарождение трещин и напряжение разрушения наноматериалов. Области ЗГМП моделируются плоскими включениями со сдвиговой деформацией или континуальными скоплениями петель эффективных дислокаций. В обоих случаях зависимость величина среднего сдвигового смещения равна

$$u = A(\tau_a - \tau_s) L/\mu. \quad (3.77)$$

Коэффициенты A в обоих случаях близки к единице.

В вершине областей ЗГМП возникает концентрация напряжений, способствующая образованию микротрещин. Наиболее вероятные механизмы образования микротрещин (рис. 3.67) подобны механизмам Коттрелла и Стро [298].

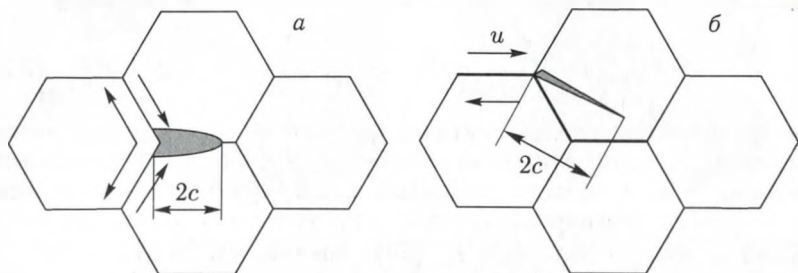


Рис. 3.67. Схематическое изображение механизмов образования нанотрещин: а — на пересечении областей ЗГМП; б — в вершине одиночной области ЗГМП

Энергия образующейся микротрещины длиной $2c$ в вершине пересекающихся областей ЗГМП (рис. 3.67, а), величина сдвиговых смещений в которых равна u , определяется выражением

$$W = \frac{u^2 \mu}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{2R}{c} \right) + 4\gamma c - \frac{\pi(1-\nu)(\sigma_a^2 + \tau_a^2)}{2\mu} c^2 - \theta u \sigma_a c. \quad (3.78)$$

Здесь первый член — деформационная энергия дислокационного типа клиновой трещины, второй — поверхностная энергия, третий — энергия упругой деформации тела с трещиной, работа внешних сил при образовании микротрещины; θ — численный параметр, зависящий от ориентации плоскости раскрытия трещины [298].

Равновесная длина трещины определяется из условия $\partial W / \partial c = 0$. Для c получается квадратичное уравнение, т.е. либо существует два стабильных значения длины трещины, либо корни уравнения мнимые, что отвечает самопроизвольному уменьшению энергии. В переходной точке

$$u[(\sigma_a^2 + \tau_a^2)^{1/2} + \theta \sigma_a] = 4\gamma_0. \quad (3.79)$$

При зарождении трещины на одиночной области ЗГМП (рис. 3.67, б) выражение (3.79) принимает вид, подобный условию разрушения Стро: $\sigma = 2\gamma/u$. Полученные выражения (3.45) и (3.46) для предела текучести можно записать в виде

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y D^{-1/2} F(D) \equiv \sigma_0 + D^{-1/2+\chi}, \quad (3.80)$$

где $\chi = 0$ при $D \geq D_1^*$, $\chi \geq 1/2$ при $D < D_1^*$. Подставляя в него (3.77), (3.80), для зависимости напряжения разрушения от размера зерна находим

$$\sigma_f \geq \left(\frac{2\mu\gamma_0}{k_y} \right) D^{-1/2} F(d). \quad (3.81)$$

При $d > D^*$ из (3.81) следует известная зависимость напряжения разрушения от размера зерна [298].

В диапазоне наноскопических размеров зерен IV (см. рис. 3.48) происходит образование скоплений дислокаций, и в вершине заторможенных на ГЗ скоплений возможно образование микротрещин. Для расчета напряжения образования трещины используем выражение для зависимости числа n дислокаций от длины L скопления малого числа винтовых дислокаций, заблокированного на дислокации с вектором Бюргера mb [306]:

$$L^{-1/2} = \left(\frac{A}{2\sigma} \right)^{1/2} [2(n+m-1)^{1/2} - \Lambda(4(n+m-1)^{-1/6})], \quad (3.82)$$

где $\Lambda = 1,85575$, $A = \mu b/\pi$.

Полученное выражение для напряжения образования нанотрещины в вершине заблокированного скопления имеет вид

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{4\mu m \gamma_0}{\pi}} d^{-1/2} \Phi(D) \equiv K d^{-1/2} \Phi(d). \quad (3.83)$$

На рис. 3.68 показана классическая зависимость приведенного напряжения разрушения от размера зерна при $\Phi = 1$ (штриховая линия), приближенное решение для малого числа дислокаций (сплошная линия) и точное решение (точки).

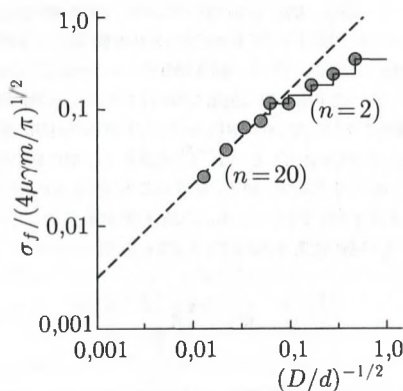


Рис. 3.68. Зависимость приведенного напряжения образования трещины в вершине скопления дислокаций в наноматериале от размера зерна

При $d \leq D^*$ вид функций F и Φ , показывающих степень отличия зависимости напряжения разрушения от размера зерна для НМ от классической, определяется действующим механизмом пластической деформации НМ.

Долговечность и усталость нанокристаллических материалов.

В нанокристаллах кинетические условия образования трещин в объеме

и границах зерен становятся сравнимыми, что может привести к существенной зависимости долговечности от размера зерна. Описывая нанокристалл как двухфазный материал, одной из фаз которого являются границы зерен, а другой — внутризеренный объем и предполагая, что процессы образования микротрещин в объеме и ГЗ независимы, для вероятности образования микротрещины в нанокристалле можно записать

$$W = W_3 f_3 + W_r f_r, \quad (3.84)$$

где $W_3 = \tau_3^{-1} = \nu_0 \exp[-U_3/kT]$, $W_r = \tau_r^{-1} = \nu_0 \exp[-U_r/kT]$ — вероятности образования микротрещин в объеме и в границах зерен соответственно, f_3 и f_r — объемные доли материала объема и границ зерен соответственно, $\nu_0 = \tau_0^{-1}$ — частота атомных колебаний.

В первом приближении $U_3(\sigma) = U(0) - \gamma_3 \sigma$, $U_r(\sigma) = U(0) - \gamma_r \sigma$. $U(0)$ — не зависящая от внешнего напряжения σ часть энергии активации образования микротрещины. Структурные параметры γ_i учитывают также факторы концентрации напряжений. Долговечность нанокристалла равна

$$\tau = (k_1 + k_2) \frac{\tau_3}{f_3 + f_r(\tau_3/\tau_r)}, \quad (3.85)$$

где $f_r \approx \delta/d$, $f_3 \approx 1 - \delta/d$.

Влияние зернограницной деформации на вязкость разрушения наноматериалов. В случае реализации квазихрупкого разрушения нанокристаллов важно знать влияние зернограницной деформации на вязкость разрушения. Пластическая зона в вершине трещины определяется как область, в которой сдвиговые напряжения, инициируемые трещиной, превышают напряжение сопротивления ЗГМП.

Из модели, предложенной в [307] для поля напряжений трещины в упрочняющемся материале с показателем упрочнения n , следует асимптотическое распределение напряжений на линии продолжения трещины (ось x) в пределах пластической зоны:

$$\sigma_{yy} = S \sigma_y \left[\frac{r_p}{r} \right]^{n/n+1}. \quad (3.86)$$

Здесь r_p — расстояние от вершины трещины до границы раздела упругой и пластической областей вдоль оси x ($y = 0$); S — функция показателя степени деформационного упрочнения нанокристалла. Если принять, что продвижение основной трещины происходит путем зарождения нанотрещин на расстоянии r^* от ее вершины под влиянием критического локального напряжения σ_c [308], то вязкость разрушения равна

$$K_{Ic} = S^{(1+n)/2n} (K_{c0}) \left[\frac{\sigma_c}{\sigma_y} \right]^{(1-n)/2n} \quad (3.87)$$

где K_{c0} — параметр модели, не зависящий от предела текучести и напряжения разрушения [308]. С учетом (3.80) и (3.83) для зависимости вязкости разрушения (трещиностойкости) НМ от размера зерна следует

$$K_{Ic} = S^{(1+n)/2n} (K_{c0}) \left[\frac{K D^{-1/2} \Phi(D)}{\sigma_0 + k_y D^{-1/2} F(D)} \right]^{(1-n)/2n} \quad (3.88)$$

Для $n = 1/2$ при подстановке численных значений параметров в (3.36) следует, что K_{Ic} при $d = 10\text{--}15$ нм может составлять примерно $7\text{--}10$ МПа \cdot м $^{1/2}$, что как минимум в два раза выше вязкости разрушения обычных керамических материалов.

Важным механизмом повышения вязкости разрушения материалов является создание структур, способствующих реализации образования мостов в устье трещины (*bridging*). Применительно к керамическим нанокompозитам этот механизм analyzed в [309]. Так как наноструктурные составляющие композитных материалов не могут пластически деформироваться, был сделан вывод, что источником повышения вязкости разрушения могли бы стать внутренние напряжения, повышающие трение при вытягивании нанозерен иной фазы при образовании мостов.

Анализ возможных механизмов разрушения нанокристаллов показал, что наиболее значимым источником повышения вязкости является зернограничная пластическая деформация нанокристаллов [310]. Если напряжение сопротивления зернограничному микропроскальзыванию в нанокристалле, полученном с помощью конкретной технологии, меньше напряжения образования и/или развития трещины, то такие материалы могут испытывать пластическое течение до разрушения и проявлять существенную вязкость.

Закономерности образования и поведения трещин в наноматериалах важны также для понимания циклических и усталостных характеристик в этих объектах. Изучение усталостной прочности никелевых образцов, полученных методом импульсного электрохимического осаждения, с размером зерен $20\text{--}40$ нм и 300 нм, а также обычного крупнокристаллического Ni ($L = 10$ мкм), показало, что уменьшение размера зерна сопровождается ростом напряжения разрушения во всем интервале исследуемого интервала циклов (до 10^7 циклов при частоте 10 Гц), хотя различие между $L \sim 30$ нм и $L \sim 300$ нм были не очень значительными, существенно превышая показатели для обычного Ni [311]. Исследование характера трещин в образцах после испытаний выявило значительно большую длину последних в нанообразцах и соответственно большую скорость роста трещин в них. Аналогичная картина была обнаружена и при динамических испытаниях сплава Al-7,5 мас. % Mg ($L \sim 300$ нм), полученного низкотемпературным размолом с последующей консолидацией. Таким образом, по этим данным усталостные характеристики наноматериалов снижаются в силу

более активного развития и слияния трещин. Подробное изложение результатов циклической деформации медных образцов имеется в монографии [218], в которой, в частности, подчеркивается существенное влияние предварительного отжига. Отмечается и то, что по сравнению с крупнокристаллическими аналогами, наноматериалы обладают более высоким напряжением насыщения и значительным эффектом Баушингера, который отражает повышение плотности дислокаций при циклическом упрочнении.

Рассмотрим особенности разрушения наноматериалов, полученных кристаллизацией аморфного состояния. Плотность аморфного материала примерно на 1–2 % меньше, чем соответствующих кристаллов [1]. При нанокристаллизации происходит выделение избыточного свободного объема по ГЗ и МГ растущих кристаллитов. В результате в границах возникает высокая концентрация свободного объема.

Избыточный свободный объем аморфного материала $\Delta V = (V_{\text{ам}} - V_{\text{кр}})/V_{\text{ам}}$, где $V_{\text{ам}}$ и $V_{\text{кр}}$ — удельные объемы аморфного и кристаллического структурных состояний соответственно. Площадь ГЗ в единице объема нанокристалла равна: $S_v = q/d$, где q — численный коэффициент, определяемый формой зерен ($q \approx 3$). На единице площади ГЗ будет приходиться избыточный объем, равный:

$$v_s = g \left(\frac{\Delta V}{q} \right) d \equiv id, \quad (3.89)$$

где g — коэффициент ($g < 1$), учитывающий выход части избыточного объема на свободную поверхность образца. Видно, что чем меньше общая площадь границ в образце, т.е. чем больше размер зерна, тем больше количество избыточного свободного объема (и/или зернограничных вакансий) будет приходиться на единицу площади ГЗ.

Так как в ГЗ возникает высокая концентрация избыточного свободного объема, это вызывает зарождение и рост нанопор. Объемная доля нанопор пропорциональна выделяющемуся на ГЗ избыточному свободному объему. Если средний размер нанопор равен r_n , а расстояние между ними равно R , то приращение поверхностной доли $p = (r_n/R)^2$ нанопор в ГЗ при увеличении размера зерна в первом приближении равно:

$$dp = \frac{j}{\delta} dv_s = jg \left(\frac{\Delta V}{q\delta} \right) dD, \quad (3.90)$$

где j — численный коэффициент. При наличии пор с долей p на единицу площади ГЗ плотность материала границ равна:

$$\rho_{\text{ГЗ}} = \rho_{\text{ГЗ0}}(1 - p), \quad (3.91)$$

где $\rho_{\text{ГЗ0}}$ — плотность материала ГЗ в крупнозернистом материале, $\rho_{\text{ГЗ0}} = \chi\rho$; ρ — плотность монокристаллического материала, χ — численный коэффициент примерно равный единице. Таким образом, следует,

что плотность материала ГЗ линейно убывает с ростом зерна в соответствии с экспериментальными данными [295].

Повышение размера зерна нанокристаллов третьего типа достигается увеличением температуры кратковременного отжига. Разумно предположить, что ГЗ в изучаемых сплавах с минимально возможным размером зерна d_{\min} имеют аморфную структуру. С увеличением размера зерна при повышении температуры отжига в границах растущих кристаллитов происходят процессы структурной релаксации и кристаллизации.

В нанокристаллах снижение размера зерна приводит не только к возрастанию площади границ, но также к уменьшению энергии ГЗ и МГ. Наблюдается также тенденция к снижению зернограницного избыточного свободного объема с уменьшением размера зерна, что находится в согласии с соответствующим изменением механических свойств — увеличением напряжения разрушения и деформации до разрушения в сплаве Ni-P [312].

Рассмотрим структурные механизмы, определяющие понижение напряжения разрушения нанокристаллов третьего типа с увеличением размера зерна. Зернограницная пористость будет приводить к понижению напряжения разрушения материала, во-первых, из-за уменьшения несущего сечения границ, вызывающего уменьшение зернограницной энергии хрупкого разрушения, а во-вторых, из-за повышения действующих напряжений на ГЗ. Снижение несущего сечения ГЗ, вызванного нанопорами, понижает удельную энергию разрушения пористой границы, определяемой соотношением:

$$\gamma_{ep} = \gamma_e / (1 - p), \quad (3.92)$$

где γ_e — удельная энергия зернограницного разрушения.

Кроме того, нагрузка воспринимается не общей площадью области границы площадью A , а истинным сечением площадью A_s ($A_s < A$). Если σ_n — нормальная компонента внешнего напряжения на некоторой грани зерна, то при наличии на ГЗ пористости с поверхностной долей p среднее напряжение, действующее на границе, на основании баланса сил на границе будет равно:

$$\sigma_s = \sigma_n / (1 - p). \quad (3.93)$$

Учет этих факторов приводит к следующему выражению для напряжения разрушения нанокристаллов, полученного нанокристаллизацией:

$$\sigma_f = (1 - p)^{3/2} \left[\frac{4E\gamma_e}{\pi(1 - \nu^2)X} \right]^{1/2}. \quad (3.94)$$

Для нанокристаллов размер трещиноподобных дефектов X , приводящих к разрушению, не связан с размером зерна, а p пропорционально

d. Так, что из (3.94) следует, что напряжение хрупкого разрушения понижается с возрастанием размера зерна. Если $\sigma_s < \sigma_f$ и разрушение квазихрупкое, то вместо энергии хрупкого разрушения γ_e в (3.94) будет входить вязкость зернограницного разрушения G_c , практически не зависящая от p .

3.5. Магнитные свойства

Изучение магнитных характеристик нанокристаллов третьего типа стимулируется значительными прикладными успехами в создании новых высокоэффективных магнитномягких и магнитотвердых материалов в нанокристаллическом состоянии [введение: 1, 74, 192, 313–315].

В принципе, частичная или полная кристаллизация аморфных ферромагнитных материалов, как правило, приводит к высококоэрцитивному состоянию [316]. При термообработках выше T_k в аморфной матрице могут выделяться нанокристаллические фазы с высокой магнитокристаллической анизотропией. Например, коэрцитивная сила H_c аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ после отжига при 723 K в течение 1 ч возрастает до 24 кА/м, что обусловлено выделением нанокристаллической фазы кобальта [317]. При частичной кристаллизации первоначально парамагнитных, при комнатной температуре аморфных сплавов также может быть достигнуто высокое значение коэрцитивной силы [317]. В этом случае в аморфной матрице образуются наночастицы кристаллической фазы с высокой точкой Кюри T_c .

В работе [318] показано, что в зависимости от режима термической обработки могут быть достигнуты два совершенно различных структурных состояния частично кристаллизованных аморфных сплавов $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 10, 12, 15, 18, 20$), для которых характерны высокие значения H_c . Оказалось, что для каждого из сплавов существует такая температура отжига $T_{\text{отж}}^*$, при которой значение H_c проходит через максимум. На рис. 3.69 показана характерная петля гистерезиса для сплава с $x = 18$, отожженного по оптимальному режиму. Здесь же для сравнения приведена петля полностью закристаллизовавшегося сплава того же состава. Максимальное значение H_c возрастает по мере увеличения содержания хрома от 16 до 40 кА/м, в то время как намагниченность насыщения I_s убывает от 1 до 0,65 Тл. Значение $T_{\text{отж}}^*$ также уменьшается по мере роста x от 950 до 870 K [318].

Полученная для сплава $\text{Fe}_{67}\text{Cr}_{18}\text{B}_{15}$ зависимость магнитных свойств от температуры отжига показана на рис. 3.70. Наблюдается два максимума H_c приблизительно равной величины (35–36 кА/м). Первый пик располагается очень близко к T_k , а второй — примерно на 120° выше. Структурное состояние аморфно-нанокристаллического сплава, соответствующее второму максимуму, более стабильно и не так чувствительно к времени термической обработки. Значение I_s на рис. 3.70 сначала заметно растет, но затем испытывает локальный минимум,

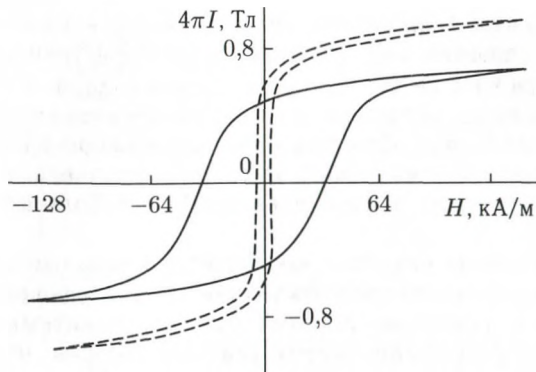


Рис. 3.69. Петли магнитного гистерезиса для сплава $\text{Fe}_{67}\text{Cr}_{18}\text{B}_{15}$ в аморфно-нанокристаллическом (сплошные кривые) и нанокристаллическом (штриховые кривые) состояниях

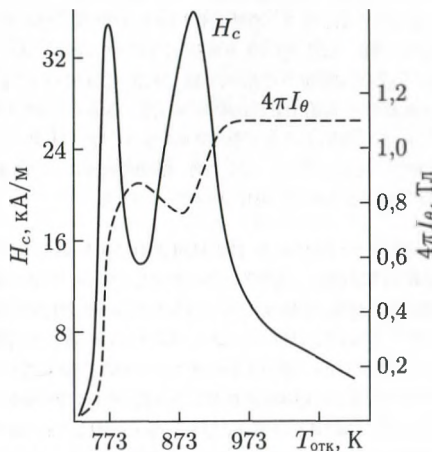


Рис. 3.70. Зависимости коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от температуры предварительного отжига для сплава $\text{Fe}_{67}\text{Cr}_{18}\text{B}_{15}$

соответствующий второму пику H_c . На основании детального анализа авторы работы [318] сделали вывод о том, что первый максимум H_c обусловлен преобладанием процессов вращения вектора намагниченности однодоменных наночастиц $\alpha\text{-Fe-Cr}$ в парамагнитной аморфной матрице. Второй максимум обусловлен задержкой смещения доменных границ $\alpha\text{-Fe-Cr}$ на выделениях фазы $(\text{Fe, Cr})_3\text{B}$, причем основную роль в этом процессе играют флуктуации намагниченности.

В последние годы был открыт новый класс магнитных материалов со смешанной аморфно-нанокристаллической структурой и более высоким уровнем статических и динамических магнитных характери-

стик по сравнению с аналогичными по назначению кристаллическими и аморфными сплавами [74]. Например, характеристики магнитотвердых материалов типа Fe–Nd–B (коэрцитивная сила, остаточная индукция и максимальная магнитная энергия) обнаруживают явную тенденцию к увеличению при образовании нанокристаллической структуры. Магнитнотвердые наноматериалы этого типа, полученные закалкой из расплава, приобретают в настоящее время все большее прикладное значение [319].

Парадоксальность ситуации заключается в том, что в двухфазном аморфно-нанокристаллическом состоянии (а не в однофазном) реализуется также и уникально высокий уровень магнитных параметров, присущих магнитномягким ферромагнитным сплавам, что противоречит, на первый взгляд, общепринятым воззрениям на природу ферромагнетизма. Тем не менее, нанокристаллические магнитные материалы третьего типа, обладающие высокими значениями магнитной индукции и проницаемости (начальной и максимальной) успешно конкурируют с хорошо известными сплавами на основе Fe–Si и Fe–Co, как в аморфном состоянии, так и в кристаллическом. На рис. 3.11 наглядно показаны преимущества, которые имеют нанокристаллические сплавы, полученные контролируемым отжигом аморфного состояния, по сравнению с традиционными магнитномягкими материалами, в том числе и с аморфными. В еще большей степени эти преимущества становятся очевидными в области высоких частот перемагничивания. Рассмотрим физические основы этого необычного явления.

3.5.1. Теория магнетизма в нанокристаллах с сильным межзеренным взаимодействием. Определяющим в понимании оптимальных параметров структуры нанокристаллического магнитномягкого состояния является тот факт, что мера магнитной твердости — коэрцитивная сила (H_c) — обратно пропорциональна размеру зерна в интервале 0,1–1 мкм, в котором d превосходит толщину доменной (блоховской) стенки δ_w ; $d \gg \delta_w$. В таких случаях границы зерен действуют как препятствие для движения доменных стенок и, следовательно, мелкозернистые материалы обычно в магнитном отношении более твердые, чем материалы крупнозернистые. Недавний прогресс в понимании природы коэрцитивной силы привел к тому выводу, что очень малый размер зерна, $d \ll 100$ нм, ведет к резкому снижению H_c [320–325] (рис. 3.71). Это связано с тем, что d становится существенно меньше δ_w ($d \ll \delta_w$). В этом случае стенка охватывает несколько зерен, так что флуктуации магнитной анизотропии в масштабе одного зерна не приводят к торможению всей доменной стенки. Эта важная концепция предполагает, что нанокристаллические сплавы имеют существенный потенциал в качестве магнитномягкого материала, поскольку его свойства требуют, чтобы нанокристаллические зерна являлись в магнитном отношении единым целым. Аналогичные идеи высказаны для так называемых «пружинно-обменных» магнитнотвердых материалов [326–328].



Рис. 3.71. Диаграмма, иллюстрирующая зависимость коэрцитивной силы от размера зерна магнитных материалов [320]. Приведены данные различных экспериментов

В принципе, пониженное координационное число у атомов в поверхности должно влиять на точку Кюри ферромагнитных нанокристаллов, где доля ГЗ велика. Однако в большинстве наблюдений, имеющих в литературе, величина точки Кюри (T_c) не отклоняется сильно от тех значений, которые характерны для массивных материалов. Например, значение T_c для Ni составляет 360°C как в крупнокристаллическом, так и в нанокристаллическом состояниях [329]. В работе [330] было получено значение $T_c = 1366\text{ K}$ для наночастиц Co и $T_c = 1388\text{ K}$ для массивного состояния.

Аморфно-нанокристаллические материалы находятся в двухфазном состоянии и имеют две точки Кюри (нанокристаллической и аморфной фаз). Обе они являются важными параметрами в описании магнитных свойств. Аморфная фаза, в которой при кристаллизации образуются нанозерна, обычно обогащена немагнитными атомами и, следовательно, обладает более низкими параметрами магнитного упорядочения и более низкой точкой Кюри. Это же характерно и для смеси двух кристаллических фаз, например для $\alpha\text{-Fe}$ в качестве основной фазы и второй фазы в виде карбидов с более низким значением T_c .

При обсуждении преимуществ нанокристаллических сплавов в качестве магнитномягких материалов в первую очередь следует рассмотреть такие свойства, как коэрцитивную силу и проницаемость. Снижение коэрцитивной силы и связанное с этим повышение проницаемости оказались теми желательными явлениями, которые позволяют отдать предпочтение аморфным и нанокристаллическим сплавам.

При рассмотрении магнитной анизотропии в магнитномягких нанокристаллах большое значение приобретает такая характеристика, как длина магнитного обменного взаимодействия (обменная длина) и ее связь с шириной доменной стенки и с размером монокристалла [331]. Эти параметры могут быть определены с помощью следующих соотно-

шений [326]:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad \text{и} \quad L_{\text{ex}} = \sqrt{\frac{A}{4\pi M_s^2}}, \quad (3.95)$$

где δ_w — толщина доменной стенки, L_{ex} — обменная длина, A — жесткость обменного взаимодействия, K — константа магнитной анизотропии, M_s — намагниченность насыщения.

Модель хаотично распределенной анизотропии, предложенная Г. Херцером [321–325, 332, 333], явилась предпосылкой для объяснения магнитномягких свойств ферромагнитных нанокристаллов. В рамках этой модели рассмотрение эффективной анизотропии в нанокристаллах основываются на концепции хаотично распределенной анизотропии применительно к аморфным сплавам. В частности, вводится понятие характеристического объема, чьи линейные размеры соответствуют характеристической обменной длине $L_{\text{ex}} \approx (A/K)^{1/2}$ (рис. 3.72). Было рассмотрено N зерен с хаотически распределенными осями легкого намагничивания в объеме L_{ex}^3 , обладающих обменным взаимодействием. Так как оси легкого намагничивания распределены хаотично, можно провести статистическое усреднение по всем N зернам и эффективная анизотропия будет равна $K_{\text{эфф}} = K/(N)^{1/2}$, где K — константа анизотропии для любого из зерен. Число зерен, находящихся в обменном взаимодействии, равно: $N(L_{\text{ex}}/d)^3$, где d — средний диаметр индивидуального зерна. Преобразовав выражение для $K_{\text{эфф}}$, получаем:

$$K_{\text{эфф}} \cong K d^{3/2} \approx \left(\frac{K_{\text{эфф}}}{A} \right) \approx \left(\frac{K^4 d^6}{A^3} \right). \quad (3.96)$$

Так как коэрцитивная сила пропорциональна эффективной анизотропии, этот анализ приводит к заключению, что эффективная анизо-

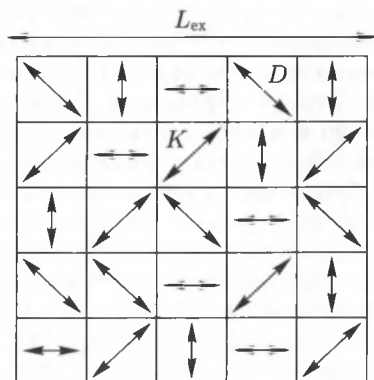


Рис. 3.72. Схема модели хаотической анизотропии. Стрелки обозначают беспорядочно ориентированные оси легкого намагничивания магнитокристаллической анизотропии [324]

тропия и, следовательно, коэрцитивная сила должна расти как шестая степень размера зерна:

$$H_c \sim d^6. \quad (3.97)$$

Важным условием этого соотношения является то, что нанокристаллические зерна должны обязательно обладать обменным взаимодействием. Оно не справедливо для невзаимодействующих частиц, которые характеризуются параметром взаимодействия, соизмеримым с диаметром каждой из частиц и чувствительным к суперпарамагнитной восприимчивости.

Другая зависимость коэрцитивной силы от размера зерна была предложена в литературе для систем с пониженной размерностью и была затем подтверждена экспериментально. В работе [334] был рассчитан вклад доменных стенок в коэрцитивную силу, H_w . Было показано, что он зависит от параметра флуктуации и величины равноосной магнитной анизотропии. Авторы сделали заключение, что коэрцитивная сила H_c должна, в принципе, определяться одним из трех различных параметров:

- 1) полем обратного зарождения домена, H_N ;
- 2) полем, при котором доменные стенки начинают расти, H_G ;
- 3) полем, при котором доменные стенки становятся подвижными, H_W .

Коэрцитивная сила определяется наибольшей из этих трех величин.

Исходная модель хаотично распределенной анизотропии адресовалась к гомогенной аморфной или нанокристаллической фазам. Следующим шагом явилось распространение этой модели на двухфазные аморфно-нанокристаллические системы, характерной для магнитно-мягких нанокристаллов третьего типа (например, для сплава «Файнмет») [323, 333].

Для многофазных материалов эффективная анизотропия равна

$$d_{\text{эфф}} = \left(\sum_i \frac{X_i d_i^3 K_i^2}{A^{3/2}} \right)^2, \quad (3.98)$$

где сумма соответствует i фазам в материале. В сплавах типа «Файнмет» (см. разд. 3.5.3) $K_{\text{ам}} \ll K_{\text{ОЦК}}$ ($K_{\text{ам}}$ и $K_{\text{ОЦК}}$ — константы магнитной анизотропии аморфной и нанокристаллической ОЦК-фаз соответственно), и простой двухфазный НК-материал имеет эффективную магнитную анизотропию

$$K_{\text{эфф}} \approx (1 - X_{\text{ам}})^2 \frac{K_i^4 d^6}{A^3} \quad (3.99)$$

в предположении, что объемная доля аморфной фазы ($X_{\text{ам}}$) мала. Это простое выражение предсказывает эффект «разбавления», связанный с увеличением относительного объема аморфной фазы.

В литературе отмечался также и несколько иной, степенной характер зависимости d^n для H_c при $n < 6$ [335–337]. В отличие от сплавов «Файнмет», коэрцитивная сила в сплавах Fe–Zr–B–(Cu) [338] и Fe–P–C–Ga–Si–Cu [339] подчиняется более простому закону d^3 . Подобная зависимость была объяснена в работах [337, 340, 341] как частный случай модели Г. Херцера при наличии дополнительного эффекта более дальнедействующей равноосной анизотропии (K_u), т. е. с величиной параметра обменного взаимодействия много большим, чем L_{ex} . При этих условиях эффективная анизотропия может быть представлена в виде:

$$K_{эфф}^{общ} = \sqrt{(K_u^2 + (K_{эфф}^{нк})^2)}, \quad (3.100)$$

где $K_{эфф}^{общ}$, $K_{эфф}^{нк}$ — эффективная анизотропия, соответственно общая и нанокристалла, в отсутствии дополнительной равноосной анизотропии. Подставляя в уравнение (3.100) выражение для эффективной магнитной анизотропии из модели хаотично распределенной анизотропии, взятое из уравнения (3.96), получаем

$$K_{эфф}^{общ} = \left(K_u^2 + \frac{K_j^2 d^3 (K_{эфф}^{общ})^{3/2}}{A^{3/2}} \right)^{1/2}. \quad (3.101)$$

Уравнение (3.101), к сожалению, нельзя решить аналитически, но в предельном случае, когда $K_u \gg K_{эфф}^{нк}$, оно упрощается:

$$K_{эфф}^{общ} = K_u + \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{K_u} K_j^2 d^3}{A^{3/2}} \right) = a + b d^3, \quad (3.102)$$

что и наблюдалось экспериментально.

Макроскопические характеристики равноосной магнитной анизотропии могут быть обусловлены наведенной анизотропией, которая вызвана доменной структурой, возникающей при отжиге или вследствие магнитоупругого взаимодействия. В работе [338] предложена модификация модели хаотично распределенной анизотропии для систем с пониженной размерностью, где коэрцитивная сила выражается как

$$H_c \approx K \left(\frac{d}{\sqrt{A/K}} \right)^{2n/(4-n)}, \quad (3.103)$$

где A — жесткость обменного взаимодействия и n — размерность области обменного взаимодействия.

Двухфазная модель эффективной анизотропии имеет дело со случаем, когда жесткость обменного взаимодействия двух фаз (аморфной (ам) и нанокристаллической (нк)) являются сопоставимыми величинам. В работе [342] распространили двухфазную модель хаотично распреде-

ленной анизотропии на более реалистичный случай, когда $A_{ам} < A_{нк}$. В этой модели эффективная анизотропия равна:

$$K_{эфф} \approx \frac{1}{\phi^6} (1 - X_{ам})^4 K_1^4 d^6 \left(\frac{1}{A_{нк}^{1/2}} + \frac{(1 - X_{ам})^{-1/3} - 1}{A_{ам}^{1/2}} \right)^6, \quad (3.104)$$

где ϕ — коэффициент, отражающий симметрию $K_{эфф}$ и угол вращения спина вдоль L_{ex} . Отметим, что в классической модели $\phi \approx 1$.

Природа магнитоstriction насыщения для нанокристаллических сплавов обсуждается в работе [332]. В ней предлагается считать, что λ_s определяется балансом между вкладами нанокристаллитов и аморфной матрицы. Когда $\lambda_{нк} < 0$ и $\lambda_{ам} > 0$, может быть достигнуто очень малое значение λ для аморфно-нанокристаллитного композита. Была предложена простая двухфазная модель для индукции и магнитоstriction насыщения, которая следует из простого правила смесей [321, 322].

Как мы уже говорили, модель Г. Херцера [323–325, 332, 333] очень хорошо описывает данные по коэрцитивной силе для многих ферромагнитных нанокристаллов. Однако для соответствия этой теории требуется соблюдение двух важных условий:

1. Размер зерна должен быть меньше, чем характерный параметр обменного взаимодействия.

2. Зерна должны сохранять ферромагнитное взаимодействие.

В сплавах с единичной нанокристаллической фазой при выполнении условия 1 модель работает при температурах ниже точки Кюри. Однако этого не требуется в случае многофазных систем, с которыми мы сталкиваемся в случае магнитных сплавов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния.

Для двухфазных микроструктур с ферромагнитными аморфными прослойками (АП) и единственными по своей природе ферромагнитными нанокристаллами (НК) характер обменного взаимодействия «НК–АП–НК» имеет первостепенное значение для формирования магнитных свойств этих материалов. Это взаимодействие зависит от размера нанокристаллов и, еще важнее, от химического состава, размера и объемной доли АП. Наилучшие свойства, очевидно, соответствуют состоянию, когда удовлетворяются оба критерия при температуре ниже точки Кюри аморфной фазы, которая, как правило, в свою очередь ниже точки Кюри нанокристаллов.

Отклонения пониженной H_c от предсказываемых моделью величин хаотично распределенной анизотропии были впервые измерены при температурах вблизи или выше, чем точка Кюри аморфной фазы [321]. Снижение взаимодействия между ферромагнитными НК-частицами через АП напрямую коррелирует с ростом H_c . Это открытие стало основой для многих исследований, в которых устанавливались предельные параметры сплавов, содержащих достаточное количество очень малых нанокристаллов или изолированных наночастиц в аморфной матрице.

В работах [343, 344] наблюдали зависимость от температуры магнитную восприимчивость в частично и полностью нанокристаллизованных сплавах на основе Fe-Si-B. Было сделано заключение, что для малых НК с достаточной объемной долей АП можно минимизировать или вообще полностью исключить обменное взаимодействие между НК и наблюдать суперпарамагнитное поведение материала. В работе [345] было показано, что магнитное взаимодействие усиливается с увеличением объемной доли НК. Эти взаимодействия имеют тенденцию подавлять суперпарамагнетизм. Наблюдался также пик $H_c(T)$ вблизи точки Кюри аморфной фазы. Восходящая ветвь этих кривых связана с подавлением обменного взаимодействия между частицами. Намного выше T_c аморфной фазы происходит снижение H_c в соответствии с предсказаниями теорий суперпарамагнетизма.

В работах [346, 347] был введен феноменологический параметр $\gamma_{ам}$, который определяет обменное взаимодействие НК через аморфную фазу. Там же была предложена модель, которая предсказывает пик на зависимости $H_c(T)$ при температуре Кюри аморфной фазы. Было показано [348], что при значении параметра $\gamma_{ам} > 0,85$ материал ведет себя как ансамбль единичных доменных частиц, которые становятся суперпарамагнитными вблизи T_c для АП. Сильно разбавленные НК (объемная доля = 0,15–0,25), расположенные в аморфной матрице, действуют как включения и создают эффект магнитной жесткости [349, 350].

Дальнейшее улучшение магнитных характеристик ферромагнитных двухфазных материалов может быть реализовано путем повышения спонтанной намагниченности аморфной фазы [337, 340]. Это обусловлено доминирующей ролью жесткости обменного взаимодействия аморфной фазы $A_{ам}$ в температурном интервале ниже T_c .

3.5.2. Магнитные свойства сплавов «Файнмет». Как мы уже отмечали, системы с нанокристаллической фазой рассматривались прежде всего в качестве магнитотвердых материалов (например, для создания высококачественных сплавов Nd-Fe-B, Pr-Fe-B, Sm-Co и ряда других). Для получения хороших магнитномягких свойств (низкая коэрцитивная сила и высокая магнитная проницаемость) стремились к реализации как можно больших размеров зерен. Типичный пример: электротехническая сталь (Fe-3% Si), максимальные свойства которой удается получить в результате вторичной рекристаллизации [351]. Ситуация кардинально изменилась после того, как японские исследователи совершенно случайно обнаружили уникальные магнитномягкие параметры в аморфно-нанокристаллическом сплаве на основе Fe-Si-B с небольшими добавками меди и ниобия, который впоследствии был назван «Файнмет» [76]. Первоначально сплав имел химический состав $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, однако в дальнейшем он претерпел некоторые изменения.

Было подробно изучено широкое многообразие сплавов системы Fe-Si-B с небольшими добавками тугоплавких элементов (Nb, W,

Ta, Zr, Hf, Ti и Mo) и меди, состав которых располагался в непосредственной близости от классического «Файнмета» [25]. В исходном состоянии (после закалки из расплава) все они аморфны, а оптимальный уровень свойств достигается после частичной кристаллизации, в результате которой в аморфной матрице выделяются нанокристаллы упорядоченной фазы Fe–Si. Важно отметить, что нанокристаллическая фаза, достигнув размера около 10–20 нм, далее не увеличивается, что, как оказалось, связано с затрудненной диффузией и атмосферами, которые создают атомы бора, ниобия и меди в аморфной матрице вокруг растущих нанокристаллов [352], а также с торможением роста нанокристаллов ультрадисперсными выделениями метастабильной боридной фазы на межфазной границе [353]. Показано также [353], что в аморфной матрице на стадии, предшествующей нанокристаллизации, существуют кластеры меди, которые стимулируют выделение на них, как на подложке, нанокристаллов фазы FeSi, упорядоченной по типу DO_3 [354]. Более подробно особенности формирования структуры в сплавах типа «Файнмет» изложены в разд. 3.2.8.

В классическом «Файнмете» магнитная доменная структура в нанокристаллах отсутствует, что в сочетании с взаимной компенсацией магнитострикционных эффектов в нанокристаллах и в аморфной матрице ведет к формированию очень низкой коэрцитивной силы (5–10 А/м), высокой начальной магнитной проницаемости на обычных (100000) и высоких (10000) частотах и малых потерь на перемагничивание (200 кВт/м³). Дополнительное положительное влияние на свойства оказывает также обработка в магнитном поле [355] и отжиг в атмосфере, содержащей азот [356].

Как следует из предыдущего раздела, для формирования высоких магнитных свойств в аморфно-нанокристаллическом сплаве «Файнмет» решающее значение имеет природа магнитного взаимодействия нанокристаллов. Это взаимодействие снижается или подавляется выше точки Кюри аморфной фаз. Поскольку немагнитные компоненты сплава могут находиться главным образом в аморфной фазе и, следовательно, понижать ее точку Кюри, необходимо внимательно контролировать состав выбранного сплава.

В магнитномягких материалах их состав и структура должны обеспечивать максимальное снижение магнитокристаллической анизотропии, основной вклад в которую вносит наведенная анизотропия, связанная с магнитострикционной деформацией. Лучшие материалы (в том числе и «Файнмет») имеют наименьшие значения магнитострикции. При кристаллизационном отжиге аморфного «Файнмета», закаленного из расплава, происходит снижение магнитострикции насыщения λ_s (от 20 до $3 \cdot 10^{-6}$), что можно объяснить малым положительным значением λ для аморфной фазы, малым отрицательным значением для нанокристаллической фазы $\alpha\text{-FeSi}$ и компенсацией областей $+\lambda$ с областями $-\lambda$. Максимальное значение константы магнитной анизотропии K наблюдается после отжига при температуре 450 °С,

соответствующей началу кристаллизации [357]. При более высоких температурах происходит снижение K по мере снижения расстояния между НК-фазой и по мере повышения межчастичного обменного взаимодействия.

Намагниченность насыщения сплава «Файнмет» определяется процессом обратимого вращения вектора намагниченности в соответствии с законом

$$M(H) = M_s \left[1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} \right] + bH^{1/2}, \quad (3.105)$$

где член a_2/H^2 описывает вклад, напрямую вытекающий из модели хаотично расположенных осей анизотропии. Он связан с нанокристаллами FeSi. Коэффициент a_2 отражает предсказанную теоретически эффективную магнитную анизотропию материала, в то время как в аморфных сплавах она вызвана локальными напряжениями и магнитоупругим взаимодействием.

По мнению авторов работы [358] предложенные в [77] составы «Файнмета» «перелегированы» металлоидами-аморфизаторами, что снижает магнитные свойства и ухудшает качество получаемой ленты. В этой связи в [358] была предпринята попытка улучшения сплавов путем изменения их химического состава, а также путем оптимизации режимов термической обработки. В результате был разработан российский аналог сплава «Файнмет», который получил марку 5БДСР.

На рис. 3.73 представлена зависимость начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы H_c , измеренных в квазистатиче-

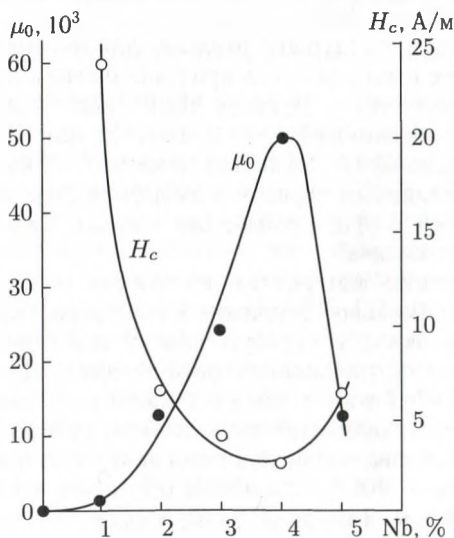


Рис. 3.73. Зависимость магнитных свойств от концентрации ниобия в сплавах $\text{Fe}_{77-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$

ском режиме перемагничивания, от содержания ниобия в сплавах $\text{Fe}_{77-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$. Максимум μ_0 и минимум H_c на кривых свидетельствуют о том, что для улучшения магнитномягких характеристик следует добиваться определенного соотношения компонентов в фазах. Кроме того, с ростом концентрации ниобия увеличивается температурный интервал существования необходимого аморфно-нанокристаллического структурного состояния. Это облегчает выбор режима отжига для получения нужной структуры и позволяет проводить его при более высоких температурах для снятия напряжений.

Легирование медью, как и ожидалось, способствует формированию высокой плотности центров кристаллизации и уменьшению размера критических зародышей, что обеспечивает требуемую нанокристаллическую структуру [352]. При этом легирование медью охрупчивает аморфную ленту (ухудшает технологию ее получения), поэтому концентрацию меди в сплаве следует минимизировать. Зависимость μ_0 для сплавов без меди и с медью от температуры отжига приведена на рис. 3.74. Видно, что уровень свойств в сплаве, содержащем медь, повышается примерно на порядок по причине образования необходимой двухфазной аморфно-нанокристаллической структуры (80 % нанокристаллической фазы FeSi размером около 20 нм и 20 % аморфной фазы).

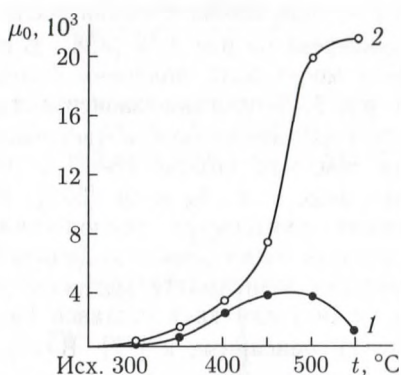


Рис. 3.74. Зависимость начальной магнитной проницаемости μ_0 сплавов $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$ (1) и $\text{Fe}_{74}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{16}\text{B}_6$ (2) от температуры отжига; выдержка 1 ч

При исследовании сплавов $\text{Fe}_{73-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_x$ с различным содержанием бора было установлено, что высокий уровень свойств достигается в довольно широкой области концентраций, однако наибольшие значения μ_0 могут быть получены лишь в узкой области составов (рис. 3.75). По данным электронной микроскопии, при содержании бора свыше 9 ат.% после термической обработки при 550°C в течение 1 ч, кроме фазы FeSi , наблюдаются нежелательные выделения боридов [359].

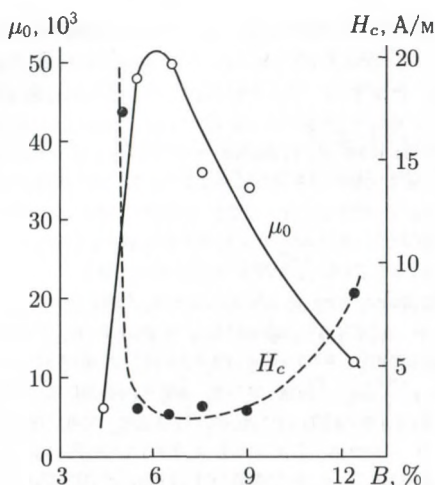


Рис. 3.75. Зависимость магнитных свойств от концентрации бора в сплавах $\text{Fe}_{73-x}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13}\text{B}_x$. Измерения μ_0 при $H_c = 0,08$ А/м

Зависимость свойств нанокристаллических сплавов ($\text{Fe}_{89-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_x\text{B}_7$) от содержания кремния после различных термических обработок приведена на рис.3.76 [358]. В сплавах с большим содержанием кремния могут быть получены более низкие значения H_c . В правом углу рис.3.76 показана зависимость μ_0 после отжига при 550°C . Рост этой характеристики с увеличением концентрации кремния обусловлен тем, что вблизи 16–17% Si магнитострикция насыщения изменяет знак (т.е. $\lambda_S \approx 0$) [332]. Но с увеличением концентрации кремния ухудшается технологичность сплава. Из высококремнистых сплавов очень сложно получить пластичную ленту.

На рис.3.77 показана зависимость магнитострикции насыщения λ_S от температуры отжига для двух составов $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ (1) и $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{16}\text{B}_6$ (2), описанных в [77]. Видно, что в результате отжига величина λ_S быстро уменьшается вблизи температуры начала нанокристаллизации и проходит через минимум для состава (1), а для состава (2) переходит в отрицательную область и при дальнейшем повышении температуры снова меняет знак. Наблюдаемый характер изменения λ_S демонстрирует возможность изготовления состава с $\lambda_S \approx 0$, менее зависящего от режима отжига, чем сплав 2, и с более высоким уровнем свойств, чем у сплава 1.

По результатам выполненных исследований в работе [358] был определен состав сплава, выпускаемого под маркой 5БДСР. Материал в виде ленты толщиной 20–30 мкм и шириной до 40 мм предназначен для изготовления магнитопроводов высокочастотных импульсных трансформаторов, дросселей, магнитных усилителей, датчиков тока и т.д. Нормируемые свойства после термической обработки по стан-

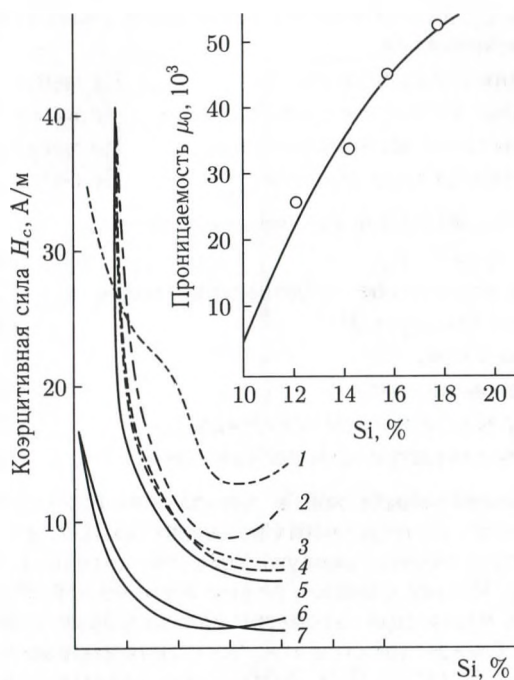


Рис. 3.76. Зависимость магнитных свойств сплава $Fe_{89-x}Nb_3Cu_1Si_xB_7$ от концентрации кремния ($x = 9; 12; 14; 15,5$ и $17,5\%$) после отжига в магнитном поле 800 А/м от 400°C (1) до 575°C (7)

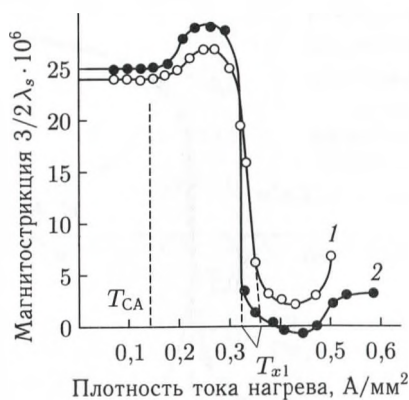


Рис. 3.77. Зависимость магнитострикции насыщения λ_s сплавов $Fe_{74}Nb_3Cu_1Si_{13}B_9$ (1) и $Fe_{74}Nb_3Cu_1Si_{16}B_6$ (2) от плотности тока (от температуры нагрева) при отжиге

дартному режиму (без наложения магнитного поля) характеризуются следующими величинами.

Индукция насыщения B_s , Тл	Не менее 1,2
Начальная магнитная проницаемость	Не менее 30000
Максимальная проницаемость μ_{\max}	Не менее 100000
Коэрцитивная сила H_c , А/м	Не более 1,6

Сплав имеет следующие физические свойства.

Плотность, г/см ³	7,6
Удельное электрическое сопротивление, мкОм · м	1,35
Твердость по Виккерсу HV	600
Температура Кюри, °С:	
в аморфном состоянии	350
в нанокристаллическом состоянии	550
Константа магнитострикции насыщения λ_s	Менее 10^{-6}

Терромагнитной обработкой в продольном или поперечном поле в магнитопроводах, изготовленных из сплава 5БДСР, могут быть сформированы соответственно прямоугольная или линейная петля гистерезиса (рис. 3.78). Иными словами, режим термической обработки может корректировать магнитные параметры сплава в зависимости от его использования в конкретном изделии. Частотная зависимость начальной проницаемости $\mu \sim (H_c = 0,08 \text{ А/м})$ после стандартной термической обработки показана на рис. 3.79.

Сравнивая свойства сплава 5БДСР со свойствами известных высококобальтовых крупнокристаллических сплавов, можно видеть, что

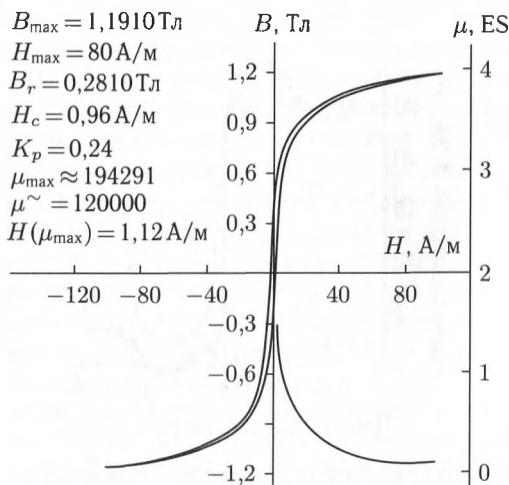


Рис. 3.78. а. Петли гистерезиса сплава 5БДСР после отжига без наложения поля

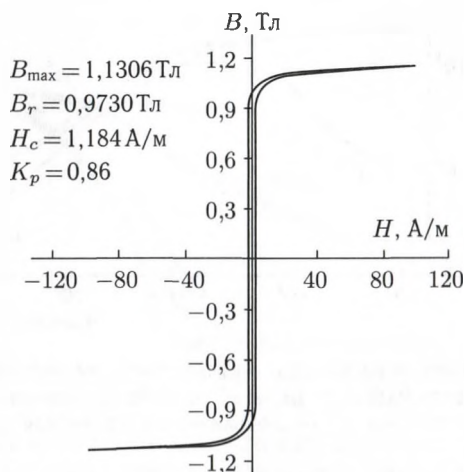


Рис. 3.78. б. Петли гистерезиса сплава 5БДСР после отжига в продольном магнитном поле

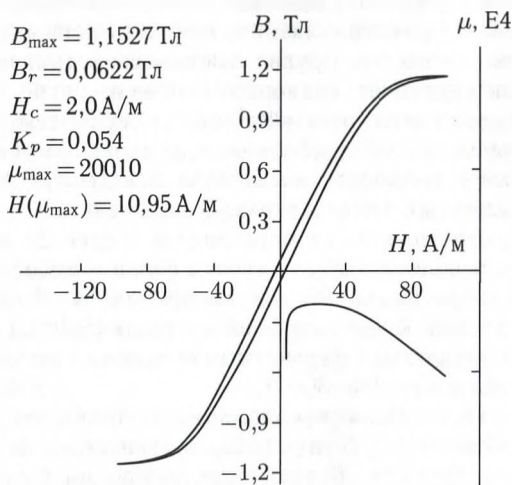


Рис. 3.78. в. Петли гистерезиса сплава 5БДСР после отжига в поперечном магнитном поле

по основным параметрам он не уступает этим материалам, а индукция насыщения у него в $\sim 1,5$ раза выше. Несомненные преимущества сплава 5БДСР — относительно низкая стоимость, а также более высокая температурная стабильность свойств.

3.5.3. Магнитные свойства сплавов «Наноперм» и «Термоперм». К магнитномягким сплавам часто могут предъявляться следующие дополнительные требования [360]:

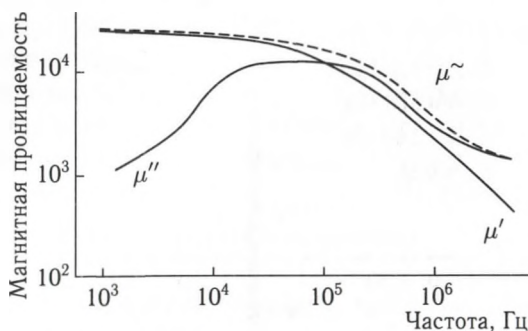


Рис. 3.79. Частотная зависимость эффективной магнитной проницаемости сплава 5БДСР в поле 0,08 А/м (μ' и μ'' — действительная и мнимая составляющие соответственно, $\mu\sim$ — динамическая магнитная проницаемость)

1) высокие комбинированные значения магнитной индукции и проницаемости в постоянных и переменных полях;

2) способность сохранять высокие магнитные свойства при очень высоких частотах перемагничивания, при повышенных температурах, а также наличие множества других важных свойств немагнитной природы, таких как механические, коррозионные и другие.

К сожалению, сплавы типа «Файнмета» не совсем удовлетворяют обоим вышеперечисленным требованиям, поскольку имеют недостаточно высокую намагниченность насыщения и не могут быть использованы при повышенных температурах. Первое связано с присутствием в сплаве большого количества металлоидов (более 20 ат. %), которые мы вынуждены вводить, чтобы получить сплав в аморфном состоянии после закалки из расплава. По той же причине в «Файнметах» относительно низка точка Кюри аморфной матрицы (350 °С), а это, как мы показали выше, исключает формирование высоких магнитных свойств при температурах выше 250–300 °С.

По этой причине были предприняты попытки получить сплавы с «эффектом «Файнмета» с улучшенными магнитными характеристиками на других системах. В частности, в Японии были разработаны магнитномягкие сплавы Fe–M–B–Cu (M = Zr, Nb, Hf), которые получили название «Наноперм» [361]. Эти нанокристаллические сплавы были оптимизированы по составу таким образом, чтобы достичь малого коэффициента магнитострикции и, как следствие, большой проницаемости. Их удается перевести при закалке из расплава в аморфное состояние при существенно меньшей концентрации немагнитных элементов и, следовательно, существенно повысить тем самым их намагниченность насыщения при сохранении высокой проницаемости. При последующем отжиге в сплавах типа «Наноперм» образуются нанокристаллы α -Fe со структурными параметрами, аналогичными нанокристаллам, образующимся в «Файнмете».

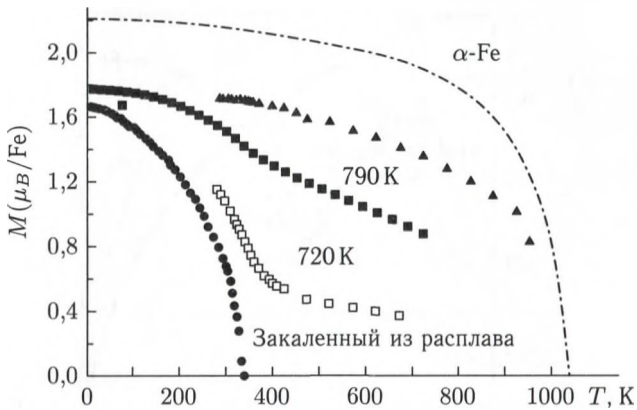


Рис. 3.80. Зависимости $M(T)$ для закаленного из расплава и затем отожженного при соответствующих температурах сплава $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, а также для чистого $\alpha\text{-Fe}$ в нанокристаллическом состоянии [362]

На рис. 3.80 представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ закаленного и отожженного образцов сплава $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ в сравнении с намагниченностью насыщения чистого $\alpha\text{-Fe}$ [362]. Зависимости $M(T)$ особенно полезны для идентификации изменений в структуре, связанных с процессом кристаллизации. Для аморфной фазы точка Кюри составляет (333 ± 5) К. После кристаллизации составной вид кривой $M(T)$ отражает вклад от нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}$ и межкристаллитной аморфной фазы с заметно более низкой точкой Кюри.

Магнитный момент сплава слегка повышается при кристаллизации в связи с вытеснением из нанокристаллов в аморфную матрицу атомов В и Zr, снижающих магнитный момент. Точка Кюри аморфной фазы при кристаллизации остается практически неизменной и составляет всего лишь 340 К.

В работе [363] была измерена температурная зависимость намагниченности для сплавов $\text{Fe}_{93-x}\text{Zr}_7\text{B}_x$ и $\text{Fe}_{93-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_2$ ($x = 4-14$). Температурная зависимость, показанная на рис. 3.81, полностью аналогична той, которая наблюдается в кристаллических инварных сплавах Fe–Ni. Показано [364, 365], что повышение магнитномягких свойств в сплавах «Наноперм» происходит по двум причинам: малых величин эффективной анизотропии в момент начала кристаллизации и снижения магнитострикции насыщения. Добавки Cu повышают межкристаллитное обменное взаимодействие за счет большего числа нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}$ во взаимодействующей единице объема. Это, очевидно, отражает важную роль кластеров Cu в процессе зарождения частиц $\alpha\text{-Fe}$.

Другими аморфно-нанокристаллическими сплавами — аналогами «Файнмета» являются сплавы (Fe, Co)–M–B–Cu (M = Nb, Hf или Zr),

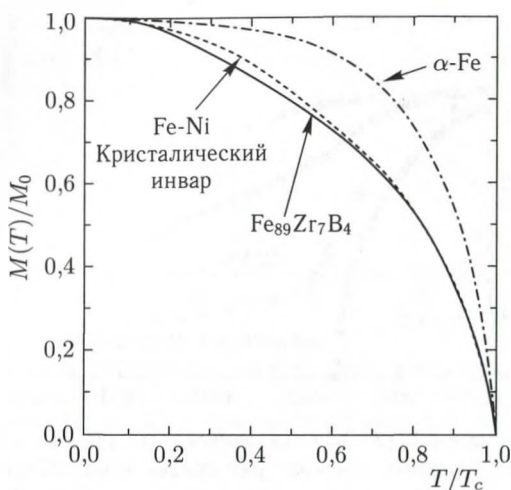


Рис. 3.81. Зависимости $M(T)$ для аморфно-нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$, для кристаллического Fe-Ni инвара и для $\alpha\text{-Fe}$ [254]

названные «Термоперм» [366]. Они обладают повышенной индукцией (1,6–2,1 Тл) в комбинации с высокой проницаемостью и высокой точкой Кюри. В этих сплавах [338, 367] в аморфной матрице образуются нанокристаллические фазы на базе ОЦК-сверхструктуры типа B2 ($\alpha\text{-FeSi}$ и $\alpha'\text{-FeCo}$) с существенно улучшенными высокотемпературными магнитными свойствами по сравнению со сплавами «Файнмет» и «Наноперм». Сплавы типа «Термоперм» были разработаны для применения в качестве материалов с более низкой проницаемостью, но высокой индукцией при высоких температурах.

Рис. 3.82 демонстрирует частотную зависимость действительной и мнимой компоненты проницаемости μ' и μ'' соответственно. Величина μ' отражает плотность потерь за счет вихревых токов и гистерезиса. Максимальная проницаемость для этого материала составляет 1800. Зависимость $\mu''(T)$ имеет максимум при частоте ~ 20 кГц. Частотный пик, по-видимому, связан с большим электросопротивлением в нанокристаллических материалах, а потери в переменном поле отражают поведение доменной стенки в вязком континууме. Большее значение ρ (50 мОм·см при 300 К) смещает высокую проницаемость к более высоким частотам, где доминируют токовихревые потери, включая движение доменных стенок.

В работе [366] исследовались сплавы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{88}\text{Hs}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ как потенциальные кандидаты в магнитномягкие материалы для внешних генераторов. Материалы используют в высокотемпературной атмосфере (500–600 °С), и они должны иметь индукцию на уровне 2 Тл и выше при температуре 500 °С, а также обладать термической стабильностью

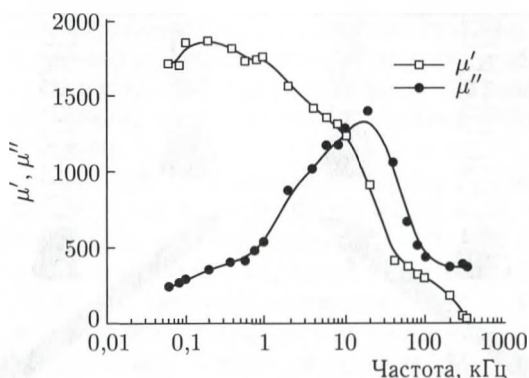


Рис. 3.82. Частотная зависимость действительной и мнимой компонент проницаемости сплава «Термоперм»; отжиг при 650 °С, 1 ч [368]

при 600 °С в течение 5000 ч. Кроме того, потери на перемагничивание должны быть ниже 480 Вт/кг при 5 кГц и 500 °С. Характеристическая обменная длина для эквиаомного упорядоченного сплава FeCo составляет 46 нм в предположении, что $A = 1,7 \cdot 10^{-11}$ Дж/м и $K = 8$ кДж/м³. Если предположить большее значение K (для сплава с 30% Со — $K \sim 25$ кДж/м³), но все остальные параметры взять для эквиаомного сплава, то этот параметр будет составлять 26 нм. Анализ в рамках теории Г. Херцера предполагает, что материал с размером частиц ~ 30 нм должен иметь $H_c \approx 100$ А/м. Это соответствует значению $H_c \approx 10^{-2}$ А/м, полученному в эксперименте для размера нанокристаллов $d \approx 10$ нм, и показывает, что дальнейшее измельчение нанокристаллической фазы должно привести к еще лучшим магнитным свойствам.

3.6. Эффект памяти формы

В последнее время нанокристаллы третьего типа стали широко использоваться в качестве материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Суть этого эффекта состоит в следующем (рис. 3.83): образец из материала, обладающего ЭПФ, восстанавливает свою первоначальную форму при нагреве, если предварительно был деформирован в области низких температур. ЭПФ был впервые открыт на эквиаомном сплаве TiNi в работе [369], а затем был обнаружен у широкого круга сплавов, принадлежащих различным системам, в частности у сплавов CuAl, CuMn, AuCd, CuAlNi и многих других [370].

В основе ЭПФ лежит термоупругое мартенситное превращение, открытое в 1949 г. Г. В. Курдюмовым и Л. Г. Хандросом на сплавах CuAlNi и CuSn [371]. Как известно [372], в зависимости от способа релаксации внутренних напряжений при мартенситном превращении все бездиффузионные фазовые переходы можно разделить на два больших

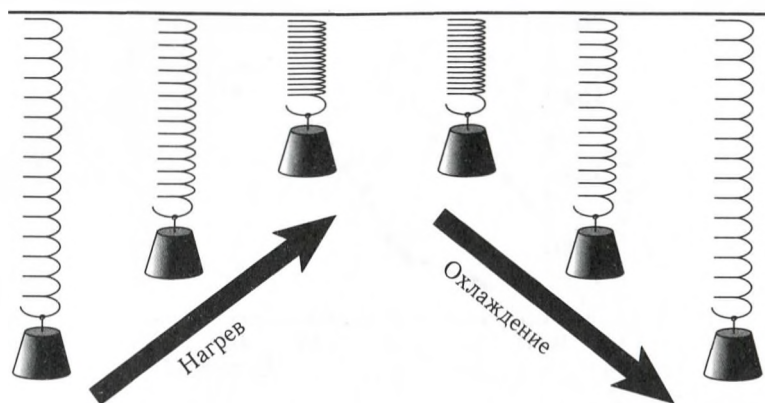


Рис. 3.83. Явление эффекта памяти формы

класса. В первом, наиболее многочисленном, на определенной стадии роста мартенситного кристалла внутренние напряжения превышают предел текучести матрицы или растущей фазы, при этом нарушается когерентность и кристалл мартенсита практически прекращает свой рост, а релаксация накопленных напряжений осуществляется путем пластической деформации. Дальнейшее превращение развивается за счет зарождения и роста новых пластин. При этом аккомодационная пластическая деформация и мартенситные кристаллы, как правило, исчезают при нагреве за счет зарождения новых границ раздела в объеме мартенситной фазы, а не путем обратного движения исходной межфазной границы. Для этого превращения необходима значительная движущая сила и, как следствие, значительный температурный гистерезис, достигающий сотен градусов. Это так называемое «взрывное» мартенситное превращение, которое стало объектом изучения относительно давно. Превращения второго класса характеризуются тем, что изменение формы и объема компенсируется не пластической, а упругой деформацией и рост кристаллов мартенситной фазы прекращается прежде, чем достигается предел текучести. При этом устанавливается термоупругое равновесие между кристаллом мартенсита и исходной матрицей, которое было впервые предсказано Г. В. Курдюмовым, а затем успешно реализовано экспериментально.

Для успешной реализации ЭПФ сплав, в котором имеет место термоупругое мартенситное превращение, необходимо продеформировать при низкой температуре таким образом, чтобы в нем полностью или частично произошло термоупругое превращение, а затем нагреть его до температуры выше точки окончания обратного фазового перехода. На практике обычно используют для реализации ЭПФ вариант деформации образца ниже температуры начала мартенситного превращения, протекающего либо при охлаждении (M_n), либо при деформации (M_d). Приложение достаточно большой нагрузки при таких температурах

вызывает упорядочение локальных разноориентированных мартенситных сдвигов, сопровождающееся увеличением числа и объема доменов с мартенситной деформацией, совпадающей по направлению с приложенным напряжением, благодаря высокой подвижности межфазных и междоменных границ.

Позднее в сплаве TiNi был обнаружен эффект обратимой памяти формы (ЭОПФ). В отличие от ЭПФ он выражается в самопроизвольной деформации образца при циклах «охлаждение–нагрев» и может повторяться многократно (например, несколько миллионов циклов для TiNi [373]) без каких-либо заметных изменений в структуре и свойствах материала. Роль внешних напряжений, упорядочивающих мартенситную деформацию, играют внутренние напряжения, которые могут быть созданы, например, предварительной направленной пластической деформацией [374, 375]. При этом появляются места локальных, достаточно сильных ориентированных в пространстве микронапряжений, заставляющих образец самопроизвольно деформироваться в интервале прямого превращения, принимая низкотемпературную форму. При нагреве образец возвращается к исходному состоянию, и процесс повторяется. Величина и направление обратимой деформации могут изменяться в широких пределах в зависимости от температуры и степени предварительной пластической деформации и последующего отжига. Это позволяет обучить материал «запоминанию» двух в общем случае произвольных форм. Несмотря на то что достичь предельного значения деформации от одной формы к другой, равного по величине ε_m , на практике не удастся, обратимая деформация может быть значительной. Например, для никелида титана она составляет 4–5 % при максимально возможном значении 11 %. Совершенно очевидно, что ЭОПФ резко расширяет возможности использования материалов, претерпевающих термоупругое мартенситное превращение, в конструкциях и устройствах многократного циклического действия [376].

В качестве материалов с ЭПФ используют нанокристаллы третьего типа на основе системы Ni–Ti–Cu [377]. Их получают в аморфном состоянии с помощью закалки из расплава, а затем отжигают для получения путем кристаллизации высокотемпературной нанокристаллической фазы B2. Закономерности нанокристаллизации сплавов Ti–Ni и Ti–Ni–Cu мы подробно рассмотрели в разд. 3.2.9 этой главы. Здесь мы остановимся на функциональных свойствах этих нанокристаллических материалов, проявляющих ЭПФ.

Термоупругое мартенситное превращение при охлаждении сплавов системы $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ представляет собой одностадийный фазовый переход $B2 \rightarrow B19'$ при $x < 6$, причем температура превращения тем ниже (вплоть до комнатной температуры), чем больше концентрация меди в сплаве. Начиная с ~ 6 ат. % Cu, осуществляется каскад переходов $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$, в котором температуры второго мартенситного перехода плавно снижаются, переходя в криогенную область темпера-

тур. При концентрации более ~ 17 ат. % Cu имеет место единственный переход B2 \rightarrow B19 при температуре выше комнатной. В сплавах на основе TiNi–TiCu с нано- и субмикроструктурной структурой критические температуры мартенситных превращений несколько снижаются, но в целом структурные типы и параметры решетки мартенситных фаз, как и последовательность превращений, не изменяются.

Электронномикроскопические исследования позволили установить, что мартенситные переходы в нанокристаллитах B2-фазы реализуются по механизму «монокристалл–монокристалл» для всех мартенситных фаз B19, B19', и лишь в более крупных зернах (доли микрона) формируется мартенсит пакетной морфологии, но не более одного-двух пакетов в каждом зерне [378].

Все сплавы на основе TiNi, полученные методом контролируемой кристаллизации аморфного состояния, проявляют ряд характерных особенностей механического поведения. Предел прочности σ_B нанокристаллических сплавов на основе TiNiCu может достигать 1600 МПа при относительном удлинении δ до 6–8%. Значение σ_B и микротвердости HV может вдвое превышать аналогичную характеристику массивных сплавов того же химического состава, что вызвано их нанокристаллическим состоянием.

Установлено, что сплавы обладают узкогистерезисными эффектами однократной и спонтанной обратимой памяти формы. Двухнаправленный эффект обратимого запоминания формы обусловлен кристаллографической и микроструктурной текстурой быстрозакаленной ленты. Термоциклы в интервале $-289 \div 200^\circ\text{C}$ практически не изменяют в данных сплавах критические температуры прямых и обратных мартенситных превращений, указывая тем самым на их высокую микроструктурную обратимость и термическую стабильность в аустенитном состоянии. В условиях «заневоливания» под нагрузкой обратное мартенситное превращение при нагреве приводит к накоплению реактивных напряжений и восстановлению формы, которое сопровождается совершением работы.

Сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ привлекает к себе особое внимание возможностью реализации одноступенчатого мартенситного превращения B2 \leftrightarrow B19 с узким температурным гистерезисом, а также высоким уровнем термомеханических параметров при проявлении эффекта памяти формы [379]. Благодаря этому он нашел успешное практическое применение в качестве функциональных элементов быстродействующих миниатюрных термодатчиков и актюаторов [380–382]. При этом было показано практически линейное соотношение электросопротивления элемента с ЭПФ и степени его деформации при термоциклировании под постоянной нагрузкой с помощью нагрева пропусканием электрического тока [383]. Далее представляется крайне важным выяснить влияние на это соотношение и на другие свойства ЭПФ величины приложенного механического напряжения в совокупности с количеством выполненных термоциклов. В работе [384] сплав

Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ подвергался многократному термоциклированию (до 8000 циклов) в присутствии внешних нагрузок 50 и 100 МПа.

Термоциклирование образцов под постоянной нагрузкой проводилось с помощью пропускания электрического тока. Подаваемый электрический ток имел пилообразную ступенчатую форму, при этом после каждого ступенчатого изменения величины тока на 2,5 мА длительностью 300 мс измерялись электрическое сопротивление NER и деформация ε образца как функция плотности тока J . Выбранные параметры обеспечивали тепловой баланс с окружающей средой. Механическая нагрузка к образцу прикладывалась в исходной аустенитной фазе, т. е. при максимальном токе J_{\max} . Каждый цикл аустенит \rightarrow мартенсит \rightarrow аустенит (последовательность $J_{\max} \rightarrow J_{\min} \rightarrow J_{\max}$) выполнялся при изменении величины тока в диапазоне от 0,15 А до 0,65 А. Деформация ε , нормированное электросопротивление NER , обратимая деформация $\varepsilon_{\text{обр}}$ и пластическая деформации ε_p определялись следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon(J) - \varepsilon(J_{\max})}{\varepsilon(J_{\max})}, \quad NER = \frac{ER(J) - ER(J_{\max})}{ER(J_{\max})},$$

$$\varepsilon_{\text{обр}} = \varepsilon(J_{\min}) - \varepsilon(J_{\max}), \quad \varepsilon_p(\text{цикл } n) = \varepsilon_n(J_{\max}) - \varepsilon_1(J_{\max}).$$

На рис. 3.84 приведены типичные зависимости $\varepsilon(J)$ и $NER(J)$ при нагрузках 5, 50 и 100 МПа после двух термоциклов, которые имеют характерный для подобных сплавов гистерезис. В то же время зависимость $NER(\varepsilon)$ очень близка к линейной и имеет гораздо более узкий гистерезис, который при малом количестве термоциклов сужается с увеличением приложенного механического напряжения (рис. 3.85). При 50 МПа гистерезис практически исчезает при увеличении числа выполненных циклов до 5230. Это может быть связано с тем, что в течение первых термоциклов рост ориентированных мартенситных вариантов и их переориентация происходят не полностью, а завершаются только после определенного количества циклов.

Характерные кривые, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) после многократного термоциклирования сплава под постоянной нагрузкой представлены на рис. 3.86. После 5230 циклов под нагрузкой 50 МПа, при прямом мартенситном превращении (при охлаждении) наблюдаются два температурных пика, в то время как при обратном МП (при нагреве) виден только один пик. Как показали дополнительные исследования, появление второго пика при прямом превращении связано с присутствием тонкого поверхностного кристаллического слоя на свободной поверхности ленты в исходном состоянии после закалки.

В работе [384] также проводилось изменение величины деформации образца при максимальном $\varepsilon(J_{\max})$ и минимальном $\varepsilon(J_{\min})$ значениях плотности тока, а также обратимой деформации $\varepsilon_{\text{обр}}$ и пластической деформации ε_p в зависимости от числа выполненных термоциклов. Раз-

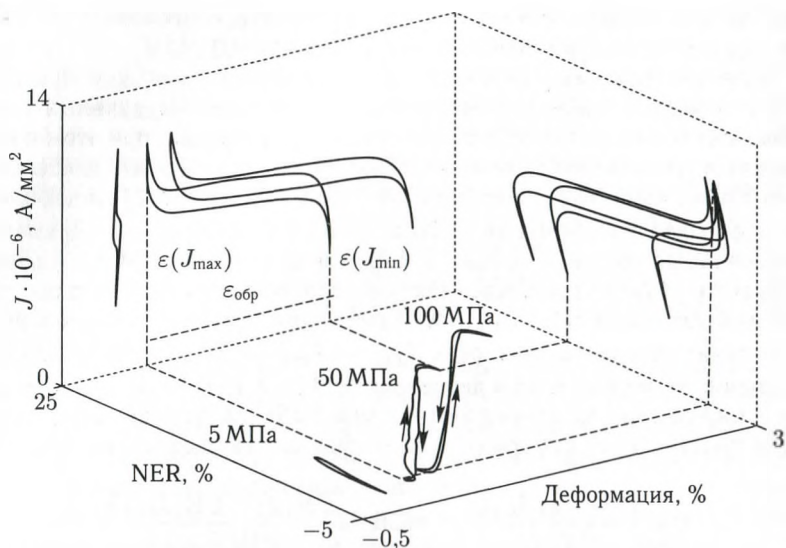


Рис. 3.84. Деформация ε и нормированное электросопротивление NER быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ как функция плотности электрического тока, а также зависимость $\text{NER}(\varepsilon)$, при термоциклировании под нагрузкой 5, 50 и 100 МПа

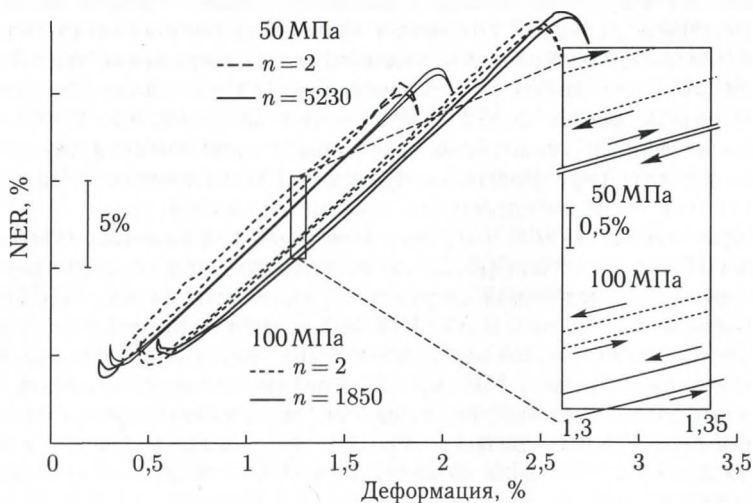


Рис. 3.85. Взаимосвязь деформации и нормированного электросопротивления быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при многократном термоциклировании под нагрузкой 50 и 100 МПа; n — количество циклов

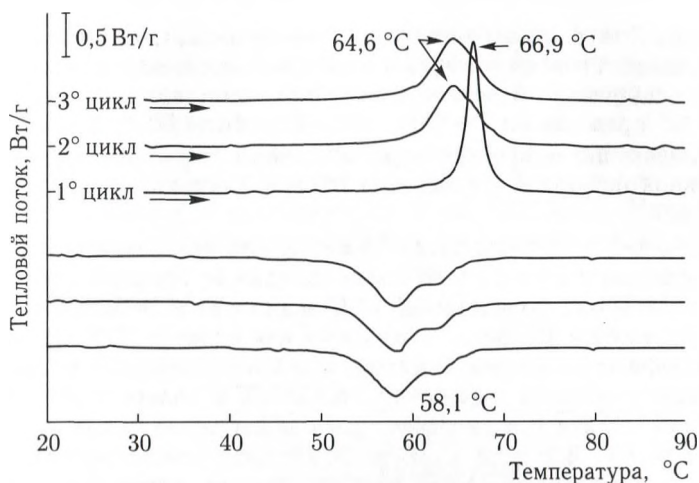


Рис. 3.86. Кривые ДСК быстрозакаленного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ после 5230 термоциклов при постоянной нагрузке 50 МПа

рушение образцов при 100 МПа происходило в диапазоне от 3000 до 4000 термоциклов, а при 50 МПа не было зафиксировано разрушения образцов даже после 8000 термоциклов.

Величина $\varepsilon_{\text{обр}}$ несколько увеличивается в течение первых 1500–2000 циклов, а затем остается практически неизменной, около 1,5 и 2 % для 50 и 100 МПа соответственно. Величина ε_p растет при 100 МПа существенно быстрее, достигая 0,1 % по сравнению с 0,05 % при 50 МПа.

Для реализации необходимых значений температур начала и конца термоупругого мартенситного превращения и, следовательно, для получения ЭПФ в требуемом интервале температур проводится замена меди в тройных сплавах Ti–Ni–Cu на другие элементы. В ряде работ показано [385, 386], что сплавы Ti–Ni–Hf и Ti–Ni–Zr проявляют эффекты памяти формы при более высоких температурах (более 100 °C) и при этом обладают достаточно высоким уровнем характеристик ЭПФ по сравнению с другими системами сплавов. Это позволяет рассматривать их в качестве наиболее перспективных материалов с ЭПФ для применения в области высоких температур. Практическая потребность в таких материалах остро ощущается и стремительно растет. Прежде всего, эти материалы необходимы для создания термоприводов (актюаторов) и термодатчиков для автомобильной, атомной и нефтегазодобывающей промышленности, в системах автоматизации и робототехнике. Во многих из этих применений требуется высокое быстродействие элементов с ЭПФ, что диктует создание тонкомерных материалов. Однако добавление Zr или Hf вызывает заметное упрочнение сплава и снижение его обрабатываемости, что крайне затрудняет получение из него тонких

профилей. В этом отношении технология сверхбыстрой закалки из расплава является наиболее эффективной для преодоления этой проблемы. Способы получения и некоторые свойства быстрозакаленных сплавов Ti-Ni-Hf представлены в [387, 388]. В работе [389] было проведено исследование микроструктуры и влияния термоциклирования под постоянной нагрузкой на свойства ЭПФ в быстрозакаленных сплавах Ti-Ni-Hf.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при комнатной температуре в сплавах с 10 и 15% Hf после закалки из расплава наблюдается преимущественно моноклинный B19'-мартенсит и небольшое количество аустенитной B2-фазы, в то время как сплав с 20% Hf находится в аморфном состоянии. Электронномикроскопические исследования подтвердили наличие аморфного состояния в сплаве с 20 ат.% Hf. Некоторое количество аморфной фазы обнаружено также и в сплаве с 15 ат.% Hf. В сплаве с 10 ат.% Hf наблюдаются четыре типичных вида морфологии мартенсита: игольчатый, клинообразный и пакетный мартенсит. Четвертый морфологический тип структуры соответствует нерегулярной структуре, в которой мартенсит сосуществует с остаточным аустенитом. Кристаллографическое ориентационное соотношение между зернами мартенсита и аустенита определяется как $[100]_{B19}' // [100]_{B2}$; $(011)_{B19}' // (001)_{B2}$, т.е. аналогично массивному материалу [390].

Вышеупомянутые структуры были обнаружены также в сплаве с 5 ат.% Hf, однако примечательной особенностью морфологии этого сплава является наличие сферических частиц, диаметр которых простирается от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрон. В окружении этих частиц присутствуют как мартенсит и аустенит, так и аморфная фаза. Как оказалось, частицы содержат пакетный мартенсит и аустенит. Другим интересным фактом является появление в структуре этого сплава наноразмерных частиц (рис. 3.87, а). Соответствующая картина микродифракции (рис. 3.87, б)

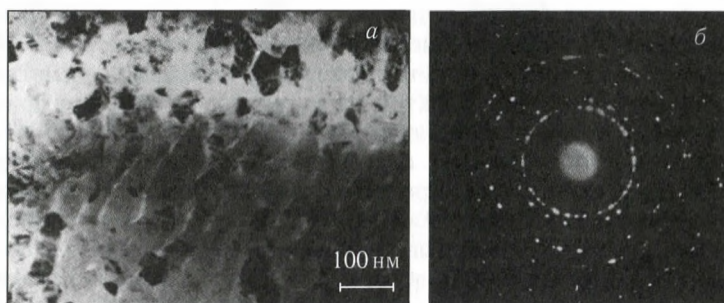


Рис. 3.87. Наноразмерные частицы, наблюдаемые в сплаве с 15% Hf (а) и соответствующая микроэлектроннограмма (б)

свидетельствует о том, что эти нанокристаллиты не имеют выделенной кристаллографической ориентации. Сплав с 20% Hf также содержит сферические частицы, но они внедрены в аморфную матрицу и в их окружении отсутствует мартенсит или аустенит.

Термоциклирование сплава с помощью нагрева пропусканием электрического тока проводилось при различных приложенных механических напряжениях в диапазоне от 5 до 300 МПа. На рис. 3.88 и 3.89 приведены типичные зависимости деформации ε и нормирован-

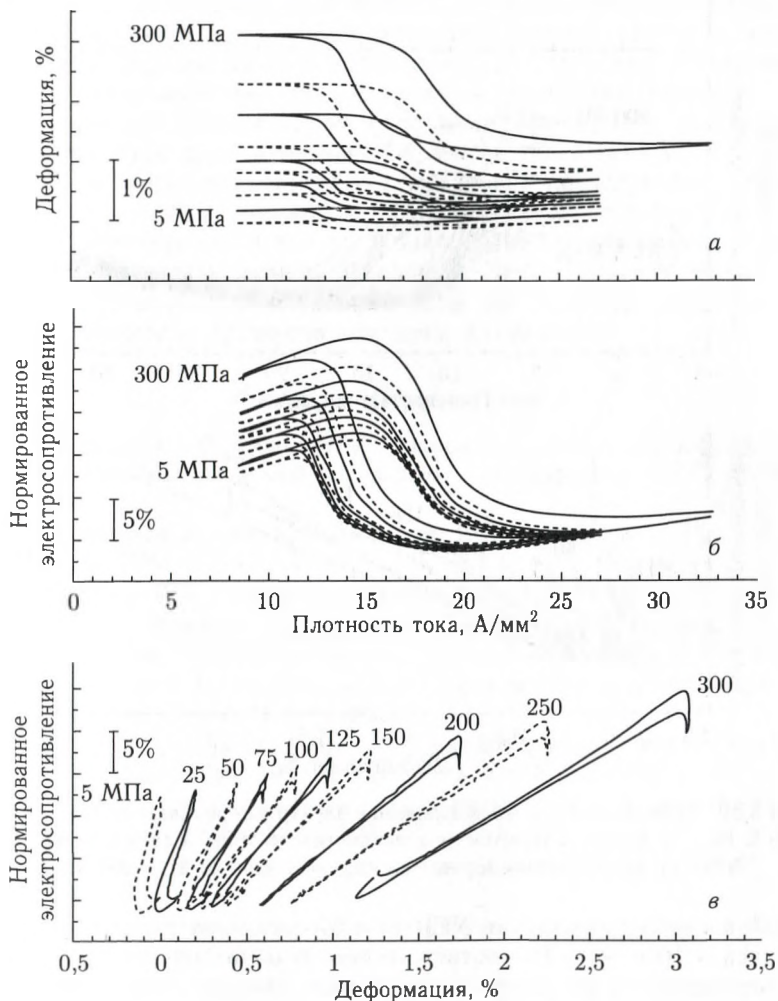


Рис. 3.88. Деформация ε и нормированное электросопротивление NER сплава с 10% Hf как функция плотности электрического тока, а также зависимость $NER(\varepsilon)$, при термоциклировании под нагрузкой от 5 до 300 МПа

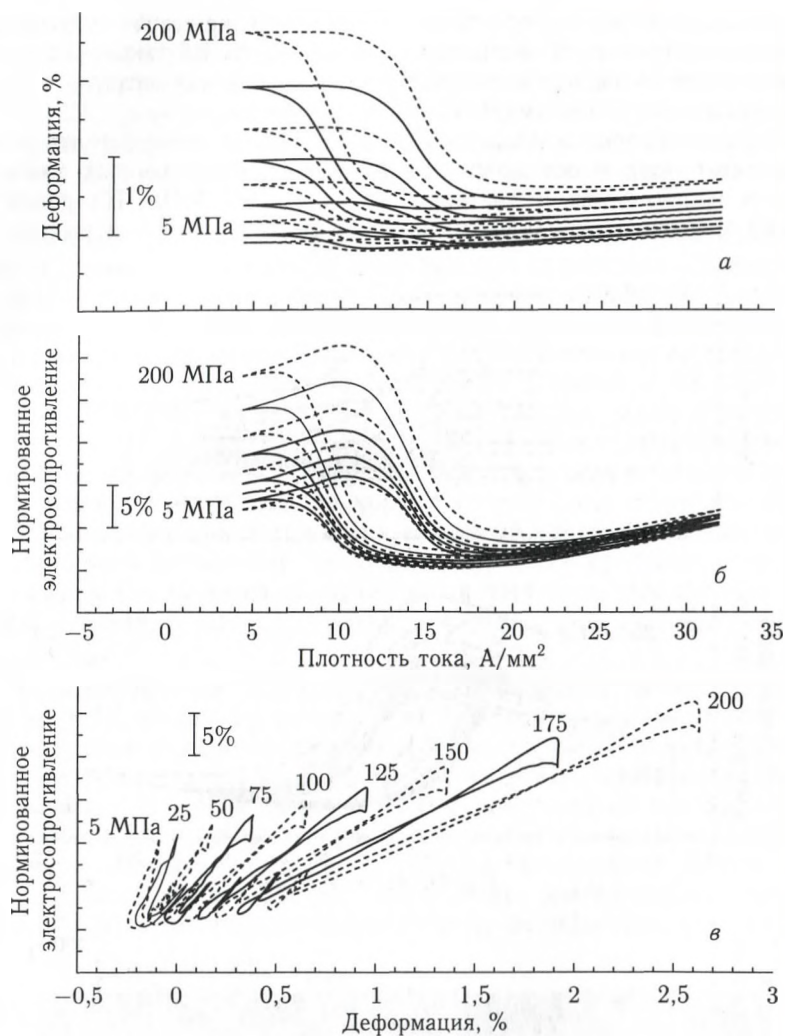


Рис. 3.89. Деформация ϵ и нормированное электросопротивление NER сплава с 20% Hf как функция плотности электрического тока, а также зависимость $NER(\epsilon)$, при термоциклировании под нагрузкой от 5 до 200 МПа

ного электросопротивления NER от плотности подаваемого тока для сплавов с 10 и 20% Hf соответственно. В обоих случаях обнаружен одноступенчатый характер мартенситного превращения, причем увеличение содержания Hf приводит к значительному росту температур превращения.

Зависимость электросопротивления NER сплавов от их деформации ϵ , показанная в нижней части рисунков, имеет практически линейный

характер. Для сплава с 10 % Hf всегда присутствует точка пересечения линий, соответствующих нагреву и охлаждению, в то время как для сплава с 20 % Hf она исчезает при напряжениях более 200 МПа.

Таким образом, сплавы на основе никелида титана, синтезированные методом закалки из расплава и последующего отжига, представляют особый перспективный класс наноструктурных материалов с термоупругими мартенситными превращениями и обладают комплексом благоприятных функциональных и конструкционных характеристик. Они имеют необходимые для практического применения температурные, деформационные, силовые параметры узкогистерезисных эффектов памяти формы и высокие прочностные, пластические, усталостные, коррозионные свойства. Важную роль в реализации эффектов термомеханической памяти играет кристаллографическая и микроструктурная текстура данных материалов. Выбор технологических условий закалки из расплава, температуры и времени последующего отжига, химического состава исходных сплавов определяет структурное состояние, конструкционные и функциональные характеристики сплавов и их геометрические размеры. Сплавы Ti-Ni-Cu, полученные методом ЗЖС, могут быть широко использованы для создания новых изделий и технологических процессов в технике и медицине.

Список литературы к главе 3

1. Глезер А. М., Пермякова И. Е., Громов В. Е., Коваленко В. В. Механическое поведение аморфных сплавов. — Новокузнецк: СибГУ, 2006. — 416 с.
2. Физическая энциклопедия / Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. энцикл., 1990. — Т. 1. — 704 с.; Т. 2. — 705 с.
3. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. — Л.: Наука, 1972. — 424 с.
4. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys // Amorphous Metallic Alloys. / Ed. F. Luborsky. — London: Butterworths, 1983. — P. 100–113.
5. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. — М.: Наука, 1977. — 256 с.
6. Spearen F., Cargill G. S. Defects in metallic glasses // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985. V. 1. P. 581–584.
7. Hafner J. Short-range order in metallic glasses // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985. V. 1. P. 421–425.
8. Бельный А. Я. Стеклообразные металлы // Природа. 1987. Т. 2. С. 80–88.
9. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Структура аморфных сплавов // ФММ. 1990. Т. 69, № 2. P. 5–28.
10. Wagner C. N. J. // Amorphous Metallic Alloys / Ed. F. Luborsky. — London: Butterworths, 1983. — P. 58–73.
11. Gaskell P. H. A new structural model for amorphous transition metals, silicides, borides, phosphorides and carbides // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 32, No. 1. P. 207–224.

12. Бакай А. С. Поликластерные аморфные структуры и их свойства. Ч. 1. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. — 54 с.
13. Gaskell P. H. Local and medium range structure in amorphous alloys // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 75, No. 2. P. 329–345.
14. Лихачев В. А., Хайров Р. Ю. Введение в теорию дисклиний. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. — 183 с.
15. Sadoc J. F. Periodic networks of disclination lines: application to metal structures // J. Phys. Lett. 1983. V. 44, No. 17. P. 707–715.
16. Добромислов А. В., Чурбаев Р. В., Долгих Г. В., Треногина Т. Л. Структура сплавов Al–Fe, синтезированных механическим сплавлением под высоким давлением // Материаловедение. 2001. № 10. С. 43–46.
17. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. — М.: Наука, 1983. — 317 с.
18. Zweck J., Hoffman H. The high-resolution electron microscopy study of atomic structure of Fe–B amorphous alloy // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985. V. 1. P. 509–512.
19. Глезер А. М., Молотилев Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. — М.: Металлургия, 1992. — 208 с.
20. Скаков Ю. А., Глезер А. М. Упорядочение и внутрифазовые превращения // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка: Сб. ст. — М.: ВИНТИ, 1975. — С. 5–73.
21. Левашов Е. А., Штанский Д. В. и др. Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 11. С. 19–37.
22. Fudjitori H. Magnetic structure of amorphous ferromagnetic alloys // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985. V. 1. P. 300–316.
23. Губанов А. И. Квантовоэлектронная теория аморфных и жидких полупроводников. — М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1963. — 384 с.
24. Andrieuski R. A., Glezer A. M. Size effect in properties of nanomaterials // Scr. Mater. 2001. V. 44. P. 1621–1624.
25. McHenry M. E., Willard M. A., Laughin D. E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Prog. Mater. Sci. 1999. V. 44. P. 291–433.
26. Поздняков В. А., Глезер А. М. Структурные механизмы деформации нанокристаллических материалов // ФТТ. 2002. Т. 44, № 4. С. 705–710.
27. Скотт М. Г. Кристаллизация // Аморфные металлические сплавы. — М.: Металлургия, 1987. — С. 137–164.
28. Lu K., Luck R., Predel B. Thermodynamics of the transition from the amorphous to the nanocrystalline state // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 156–158. P. 589–593.
29. Clavaguera-Mora M. T., Clavaguera N., Crespo D., Pradell T. Crystalization kinetics and microstructure development in metallic systems // Progress in Materials Science. 2002. V. 47. P. 559–619.

30. *Cusido J. A., Isalque A.* A simple generalized model for the kinetics of crystallization in metallic glasses // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1985. V. 90, No. 1. P. 127–133.
31. *Khonik V. A., Kitagawa K., Morii H.* On the determination of the crystallization activation energy of metallic glasses // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87, No. 12. P. 8440–8443.
32. *Guo X., Louzguine D., Inoue A.* Crystallization kinetics of Ti–Zr–Ni–Cu metallic glasses // *Mater. Transact. JIM*. 2001. V. 42, No. 11. P. 2406–2409.
33. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. Т. 1. — М.: Мир, 1978. — 806 с.
34. *Burke J.* The kinetics of phase transformation in metals. — London: Pergamon, 1965. — 346 p.
35. *Леонова Е. А., Калошкин С. Д., Томилин И. А.* Термическая устойчивость и фазовые превращения при кристаллизации в аморфных сплавах на основе циркония. I. Система Cu–Zr // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2001. Т. 65, № 10. С. 1420–1423.
36. *Леонова Е. А., Калошкин С. Д., Томилин И. А.* Термическая устойчивость и фазовые превращения при кристаллизации в аморфных сплавах на основе циркония. II. Система Zr–Ni–Al // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2001. Т. 65, № 10. С. 1424–1427.
37. *Кестер У., Герольд У.* Кристаллизация металлических стекол // *Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация*. Вып. 1. — М.: Мир, 1983. — С. 325–371.
38. *Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Панкратов С. П., Серебряков А. В.* Кристаллизация аморфных сплавов системы Fe–B // *Металлофизика*. 1980. Т. 2, № 6. С. 96–101.
39. *Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Серебряков А. В.* Кристаллизация аморфных сплавов Co–Fe–Si–B // *ФММ*. 1989. Т. 68, вып. 3. С. 552–556.
40. *Болдырев В. И., Векслер Ф. С., Носкова Н. И., Гаврилюк Ф. Ф., Вильданова Н. Ф.* Исследование кинетики кристаллизации аморфного сплава Fe₆₄Co₂₁B₁₅ // *ФММ*. 1999. Т. 87, № 5. С. 83–86.
41. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Кузнецов В. Н., Глазер А. А., Лукишина В. А., Потапов А. П.* Кристаллизация аморфного сплава Pd–Cu–Si в условиях ползучести // *ФММ*. 1994. Т. 77, № 5. С. 89–94.
42. *Абросимова Г. Е., Аронин А. С.* Особенности фазового расслоения при нагреве аморфного сплава Fe₉₀Zr₁₀ // *ФТТ*. 1998. Т. 40, № 10. С. 1769–1772.
43. *Gupta P. K., Baranta G., Denry I. L.* DTA peak shift studies of primary crystallization in glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2003. V. 317. P. 254–269.
44. *Кобелев Н. П., Сойфер Я. М., Абросимова Г. Е., Бродова И. Г., Манухин А. Н.* Высокомодульная метастабильная фаза в сплавах системы Mg–Ni–Y // *ФТТ*. 2001. Т. 43, вып. 10. С. 1735–1738.
45. Тезисы докладов Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам. — Екатеринбург: Уральск. изд-во, 2009. — 901 с.
46. *Lu K., Wei W. D., Wang J. T.* Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni–P alloy // *Scr. Metall. Mater.* 1990. V. 24. P. 2319–2324.

47. Guo H. Q., Reiningner T., Kronmüller H., Rapp M., Skumrev V. Kh. Magnetism and microstructure in nanocrystalline FeCoZr ferromagnets // *Phys. Status. Solidi A*. 1991. V. 127. P. 519–527.
48. Morris D. G. Crystallisation of the metglas 2826 amorphous alloy // *Acta Metall.* 1981. V. 29, No. 7. P. 1213–1220.
49. He I. L., Liu X. N. The grain growth kinetics in amorphous silicon // *Acta Electron. Sinica*. 1982. V. 4. P. 70–75.
50. Nicolaus M. M., Sinning H. R., Haessner F. Crystallization behaviour and generation of a nanocrystalline state from amorphous Co₃₃Zr₆₇ // *Mater. Sci. Eng. A*. 1992. V. 150. P. 101–108.
51. Greer A. L. Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass // *Acta Metall.* 1982. V. 30. P. 171–181.
52. Tong H. Y., Ding B. Z., Jiang H. G., Lu K. et al. Formation kinetics of nanocrystalline FeBSi alloy by crystallization of the metallic glass // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 654–657.
53. Koster U., Abel R., Blanke H. Influence of metalloid atoms on crystallization of Fe-based amorphous alloys // *Glastech. Ber.* 1983. Bd. K56. S. 584–596.
54. Koster U., Meinhardt J., Alves H. Conditions of structure refinement at the heating of metallic glasses // *Proc. of ISMANAM 94*. Grenoble, 1994. P. 85–88.
55. Koster U., Meinhardt J. Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass transition temperature // *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. V. 178, No. 1–2. P. 271–278.
56. Kulik T., Horubala T., Matyja H. Flash annealing nanocrystallization of Fe–Si–B-based glasses // *Mater. Sci. Eng. A*. 1992. V. 157, No. 1. P. 107.
57. Gorria P., Orue I., Plazaola F., Barandiaran J. M. Magnetic behavior of Fe–Nb and Fe–Zr alloys nanocrystallized by means of flash annealing // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73, No. 10. P. 6600–6603.
58. Пустов Ю. А., Балдохин Ю. В., Колотыркин П. Я., Овчаров В. П. Состояние поверхности и устойчивость к питтинговой коррозии аморфных сплавов на основе железа после изотермического отжига // *Защита металлов*. 1999. Т. 35, № 6. С. 565–576.
59. Жданова Л. И., Ладьянов В. И., Волков В. А., Шарипова Е. Х. Влияние термообработки на электрохимическое поведение и каталитическую активность аморфных лент сплава Fe_{76,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{13,8}B_{6,1} // *Защита металлов*. 1999. Т. 35, № 6. С. 577–580.
60. Потапов А. П., Дмитриева Н. В., Глазер А. А. Магнитные свойства и температурно-временная стабильность аморфного сплава Fe₆₀Co₂₀Si₅B₁₅ отожженного до начала кристаллизации // *ФММ*. 1995. Т. 79, № 2. С. 51–56.
61. Кекало И. Б., Леффлер Ф. Влияние частичной кристаллизации, структурной релаксации и внутренних напряжений на магнитные свойства тороидальных образцов аморфных сплавов на основе железа // *ФММ*. 1989. Т. 68, вып. 2. С. 280–288.
62. Бетехтин В. И., Кадомцев А. Г., Корсуков В. Е., Толочко О. В., Кипяткова А. Ю. Влияние химического состава и избыточного свободного

- объема на поверхностную кристаллизацию аморфных сплавов // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, № 23. С. 58–64.
63. Бетехтин В. И., Кадомцев А. Г., Толочко О. В. Врожденная субмикropористость и кристаллизация аморфных сплавов // ФТТ. 2001. Т. 43, вып. 10. С. 1815–1820.
64. Würschum R., Greiner W., Valiev R. Z., Rapp M., Sigle W., Schneeweiss O., Schaefer H. E. Interfacial free volumes in ultra-fine grained metals prepared by severe plastic deformation, by spark erosion, or by crystallization of amorphous alloys // Scr. Metall. Mater. 1991. V. 25. P. 2451–2456.
65. Schaefer H. E., Würschum R., Birringer R., Gleiter H. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 9545–9554.
66. Ping D. H., Li D. H., Ye H. Q., Liu X. D., Hu Z. Q. High resolution electron microscopy studies of the microstructure in nanocrystalline ($\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$) Si_3B_{13} alloys // Mater. Sci. Eng. A. 1994. V. 194. P. 211–217.
67. Sui M. L., Lu K., He Y. Z. A structural investigation of the crystallization products of an amorphous Ni–P alloy // Phil. Mag. B. 1991. V. 63. P. 993–1008.
68. Mutschele T., Kirchheim R. Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary // Scr. Metall. Mater. 1987. V. 21, No. 8. P. 1101–1105.
69. Hahn H., Hofler H. J., Averbach R. S. // Defect Diffus. Forum. 1989. V. 66–69. P. 549–553.
70. Ecken J., Holzer J. C., Krill C. E., Johnson W. L. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition // J. Mater. Sci. 1992. V. 7. P. 1751–1761.
71. Gaffet E., Louison C., Harmelin M., Faudet F. Metastable phase transformations induced by ball-milling in the Cu–W system // Mater. Sci. Eng. A. 1991. V. 134. P. 1380–1384.
72. Lu K., Sui M. L., Luck R. Supersaturation of phosphorus in nanophase nickel crystallized from an amorphous Ni–P alloy // Nanostruct. Mater. 1994. V. 4. P. 465–469.
73. Андреевский Р. А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 10. С. 967–981.
74. Yamauchi K., Yoshizawa Y. Recent development of nanocrystalline soft magnetic alloys // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6, No. 1–4. P. 247–256.
75. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J. Appl. Phys. 1988. V. 64, No. 10. P. 6044–6046.
76. Yoshizawa Y., Yamauchi K. et al. Soft-magnetic properties of Fe–Si–B–Su–Nb amorphous alloys // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6047–6051.
77. Yoshizawa Y., Yamauchi K. The $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloy with high soft-magnetic properties // Mat. Sci. Engin. 1991. V. A133. P. 176–182.

78. *Yoshizawa Y., Yamauchi K.* Effect of magnetic field annealing on magnetic properties in ultrafine crystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys // *Mater. Trans. JIM.* 1989. V. 31. P. 3324-3326.
79. *Muller M., Mattern M., Kuhn U.* Correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline soft magnetic alloys // *JMMM.* 1996. V. 157/158. P. 209-210.
80. *Dugaj P., Svec P., Janickovic D. et al.* The study of phase transformations in nanocrystalline materials // *Mater. Sci. Eng.* 1991. V. A133. P. 398-402.
81. *Rixecher G., Schaaf P., Gonser U.* Crystallization behaviour of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. P. 10295-10310.
82. *Muller M., Mattern M., Illgen L.* // *Z. Metallk.* 1991. V. 82, No. 12. P. 895-901.
83. *Nemoschkalenko V. V., Vlasenko L. E., Romanova A. V. et al.* Nano-crystal structure at the stages prior to crystallization of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ // *J. Met. Phys. Adv. Techn.* 1998. V. 20, No. 6. P. 22-34.
84. *Illecova E., Czomorova K., Kuhnast F. A. et al.* Transformation kinetics of the $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ ribbons to the nanocrystalline state // *Mat. Sci. Eng.* 1996. V. A205. P. 166-179.
85. *Mat'ko I., Dugaj P., Svec P. et al.* Crystallization parameters of metallic glasses // *Mat. Sci. Eng.* 1994. V. A179/A180. P. 557-562.
86. *Маслов В. В., Носенко В. К., Тараненко Л. Е., Бровко А. П.* Нанокристаллизация в сплавах типа FINEMET // *ФММ.* 2001. Т. 91, № 5. С. 47-55.
87. *Koster U., Schunemann U., Blank-Bewersdorff M. et al.* Nanocrystalline materials by crystallization of metal-metalloid glasses // *Mat. Sci. Eng.* 1991. V. A133. P. 611-615.
88. *Hampel G., Pundt A., Hesse J.* The nature of unusual grain growth of nanocrystals in Finemet alloy // *J. Phys. Condens. Matter.* 1992. V. 4. P. 3195-3214.
89. *Fujinami M., Hashiguchi Y., Yamamoto Y.* Crystalline transformations in amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ alloys // *Japan J. Appl. Phys.* 1990. V. 29. P. 477-480.
90. *Chen L. C., Spaepen F.* Analysis of calorimetric measurements of grain growth // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69, No. 2. P. 679-688.
91. *Бакай А. С.* Поликластерные аморфные структуры и их свойства. Ч. 2. — М.: ЦНИИатоминформ, 1985. — 58 с.
92. *Hiraga K., Kohmoto O.* Microstructure of Fe-Cu-Nb-Si-B Soft Magnetic Alloys Studied by Transmission Electron Microscopy // *Mater. Trans. JIM.* 1991. V. 33, No. 9. P. 868-871.
93. *Власенко Л. Е., Христенко Т. М., Бровко А. П. и др.* Атомная структура многокомпонентного сплава на основе железа типа Finemet // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1998. Т. 20, № 7. С. 75-82.
94. *Kim K. Y., Noh T. H. et al.* EXAFS study of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloy // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. P. 6594-6597.

95. Zhou X. Y., Morrish A. H. et al. Influence of copper additions on the crystallization parameters of «finemet» alloy // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 6597–6601.
96. Hono K., Inoue A., Sakurai T. Observation of Cu clusters in Fe–Si–B–Nb–Cu alloys // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58, No. 19. P. 2180–2184.
97. Ayers J. D., Harris V. G. et al. Initiation of Cu-rich phase in finemet type compositions // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 974–978.
98. Ayers J. D., Harris V. G. et al. Structural model of crystal formation in melt-quenched Fe–Si–B–Nb–Cu soft-magnetic alloys // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 1861–1869.
99. Saito Y., Okuda M. et al. The nature of heterogeneous phase initiations in copper alloyed Fe–Si–B // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 6696–6705.
100. Hono K., Zhang Y. et al. Crystallization in finemet alloy // Metal. Mater. 1992. V. 40. P. 2137–2145.
101. Kojima A., Horikiri H. et al. The new melt-quenched Fe–M–B–C (M = Zr, Nb, Hf) soft-magnetic alloys // Mat. Sci. Engin. 1994. V. A179. P. 945–952.
102. Iwanabe H., Lu B. et al. Soft-magnetic properties of (Fe–Co)-based nanocrystalline materials with high Curie point // J. Appl. Phys. 1999. V. B85. P. 4424–4429.
103. Willard M. A., Laughlin D. E. et al. «Heatperm» nanocrystalline alloys // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 6773–6780.
104. Willard M. A., Huang M.-Q. et al. Forming of FeCo-type nanophase at the crystallization of «heatperm» amorphous alloy // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4421–4429.
105. Глезер А. М., Манаенков С. Е., Пермякова И. Е., Попкова Н. А. Влияние структурных параметров нанокристаллов на механические свойства аморфно-нанокристаллических сплавов // Вестник Тамбовск. гос. университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2010. Т. 15, вып. 3. С. 1169–1176.
106. Chin T.-S., Lin C. Y. et al. Bulk nano-crystalline alloys // Materials Today. 2009. V. 12, No. 1–2. P. 34–39.
107. Корнилов И. И., Белоусов О. К., Кагур Е. В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти». — М.: Наука, 1977. — 180 с.
108. Матвеева Н. М., Ковнеристый Ю. К., Быковский Ю. А. и др. Исследование температурных интервалов и характера мартенситного превращения в сплавах TiNi–TiCu, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 4. С. 171.
109. Матвеева Н. М., Лободюк В. А., Коломыцев В. И., Ловцова И. Д. Электронномикроскопическое исследование структурного состояния сплавов системы TiNi–TiCu, полученных закалкой из расплава // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 3. С. 164.
110. Бабанлы М. Б., Лободюк В. А., Матвеева Н. М. Характеристики и структурные особенности мартенсита, полученного закалкой из расплава // Металлы. 1993. № 5. С. 171–178.

111. Глезер А. М., Суязов А. В., Эстрин Э. И. Кристаллизация аморфного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ // Металлы. 1998. № 4. С. 45–47.
112. Пушин В. Г., Волкова С. Б., Матвеева Н. М. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстрозакаленных из расплава. III // ФММ. 1997. Т. 83, № 4. С. 155–166.
113. Пушин В. Г., Волкова С. Б., Матвеева Н. М. и др. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстрозакаленных из расплава. V // ФММ. 1997. Т. 83, № 6. С. 157–163.
114. Пушин В. Г., Волкова С. Б., Матвеева Н. М. и др. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстрозакаленных из расплава. VI // ФММ. 1997. Т. 84, № 4. С. 172–181.
115. Матвеева Н. М., Пушин В. Г., Шеляков А. В. и др. Влияние условий кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi-TiCu на структуру и эффект памяти формы // ФММ. 1997. Т. 83, № 6. С. 82–92.
116. Пушин В. Г., Королева Т. Г., Юрченко Л. И. Структура и свойства нанокристаллических материалов. — Екатеринбург: УрО РАН, 1999. — С. 373–376.
117. Rösner H., Schloßmacher P., Shelyakov A. V., Gleser A. M. Formation of TiCu plate-like precipitates in $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ shape memory alloys // Scr. Mater. 2000. V. 43, No. 10. P. 871–876.
118. Rösner H., Shelyakov A. V., Gleser A. M., Schloßmacher P. On the origin of the two-stage behavior of the martensitic transformation of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ shape memory melt-spun ribbons // Mater. Sci. Eng. A. 2001. V. 307, No. 1–2. P. 188–189.
119. Rösner H., Schloßmacher P., Shelyakov A. V., Gleser A. M. The influence of coherent TiCu plate-like precipitates on the thermoelastic martensitic transformation in melt-spun $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ shape memory alloys // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 1541–1548.
120. Scheil E. Über die Umwandlung des Austenit in gehärteten Stähle // Z. Anorg. Allgem. Chemie. 1929. Bd. 183, H. 1–2. S. 98–120.
121. Максимова О. П., Немировский В. В. О зарождении мартенсита в железо-никелевых сплавах, обладающих взрывообразной кинетикой превращения // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177, № 1. С. 81–84.
122. Вознесенский В. В., Добриков А. А., Изотов В. И., Козлов А. П. Влияние величины исходного аустенитного зерна на структуру и предел текучести закаленной на мартенсит стали // ФММ. 1975. Т. 40, № 1. С. 92–101.
123. Utemoto M., Owen W. S. Effects of Austenitizing Temperature and Austenite Grain Size on the Formation of Athermal Martensite in an Iron-Nickel and an Iron-Nickel-Carbon Alloy // Metal. Trans. 1974. V. 5, No. 9. P. 2041–2046.
124. Максимова О. П., Замбрыцкий В. Н. О влиянии величины зерна аустенита на мартенситное превращение и механические свойства метастабильных аустенитных сплавов // ФММ. 1986. Т. 62, № 5. С. 974–984.
125. Leslie W. C., Miller R. L. The stabilization of austenite by closely spaced boundaries // Trans. ASM. 1964. V. 57. P. 972–979.

126. *Ishida I.* Martensitic transformation of very fine iron precipitates by cold-rolling in copper base alloys // *Trans. Japan Inst. Metals.* 1988. V. 29, No. 5. P. 365–372.
127. *Ishida I., Kiritani M.* The $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation mechanism of fine iron precipitates in copper base alloys // *Acta Met.* 1988. V. 36, No. 8. P. 2129–2139.
128. *Easterling K.E., Swann P.R.* Nucleation of martensite in small particles // *Acta Met.* 1971. V. 19, No. 2. P. 117–121.
129. *Kinsman K.R., Sprys J.W., Asaro R.J.* Structure of martensite in very small iron-rich precipitates // *Acta Met.* 1975. V. 23, No. 12. P. 1431–1442.
130. *Wusatowska-Sarnek A.M., Miura H., Sakai T.* Martensitic transformation of γ -Fe particles during compression of Cu-Fe single crystals in connection with prior coherency loss // *Scripta. Mat.* 1998. V. 39, No. 10. P. 1457–1461.
131. *Zhou Y.-H., Harmelin M., Bigot J.* Martensitic transformation in ultrafine Fe-Ni powders // *Mater. Sci. Eng.* 1990. V. A124. P. 241–245.
132. *Kajiwara S., Ohno S., Honma K.* Martensitic transformations in ultra-fine particles of metals and alloys // *Phil. Mag.* 1991. V. 63, No. 4. P. 625–644.
133. *Zhao X., Liang Y., Hu Z., Liu B.* Thermodynamic Interpretation of the Martensitic Transformation in Ultrafine γ -Fe(N) Particles // *Japan J. Appl. Phys.* 1996. V. 35. P. 4468–4473.
134. *Dong X.L., Zhang Z.D., Zhao X.G., Chuang Y.C.* The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14, No. 2. P. 398–406.
135. *Inokuti Y., Cantor B.* Overview 15 The microstructure and kinetics of martensite transformations in splat-quenched Fe and Fe-Ni alloys. II. Fe-Ni alloys // *Acta Met.* 1982. V. 30, No. 2. P. 343–356.
136. *Samuel F.H.* Martensite transformation in melt-quenched Fe-Ni alloys // *Pract. Met.* 1987. V. 24. P. 58–67.
137. *Hayzelden C., Rayment J.J., Cantor B.* Rapid solidification microstructures in austenitic Fe-Ni alloys // *Acta Met.* 1983. V. 31, No. 3. P. 379–386.
138. *Samuel F.H.* Further investigations on martensites in Fe-0.5 wt% C and Fe-0.5 wt% C-24 wt% Ni melt spun ribbons // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. P. 3885–3892.
139. *Inoue A., Kojima Y., Minemura T., Masumoto T.* Microstructures and mechanical properties of austenite in melt-quenched Fe-Ni-C alloys // *Trans. ISIJ.* 1981. V. 21, No. 9. P. 656–663.
140. *Блинова Е. Н., Глезер А. М., Панкова М. Н., Кроткина Е. Л.* Особенности мартенситного превращения в сплавах Fe-Ni, закаленных из жидкого состояния // *ФММ.* 1999. Т. 87, № 4. С. 49–54.
141. *Глезер А. М., Блинова Е. Н., Поздняков В. А.* Мартенситное превращение в микрокристаллических сплавах железо-никель // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2002. Т. 66, № 9. С. 1263–1275.
142. *Glezer A. M., Blinova E. N., Pozdnyakov V. A., Shelyakov A. V.* Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials // *J. Nanopart. Research.* 2003. V. 5. P. 551–560.

143. Глезер А. М., Блинова Е. Н. О структурном параметре, определяющем склонность к мартенситному превращению в поликристаллах // Докл. РАН. 2004. Т. 396, № 1. С. 41–43.
144. Поздняков В. А. Размерные эффекты мартенситных превращений в нанокристаллических материалах // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69, № 9. С. 1282–1291.
145. Любов Б. Я., Ройтбурд А. Л. Упругие напряжения и форма кристаллов мартенсита // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120, № 5. С. 1011–1014.
146. Кауфман Л., Коэн М. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений // Успехи физики металлов. Т. IV. М.: ГНТИЛЧЦМ, 1961. С. 192–289.
147. Мусхелишвили Н. И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. — М.: Наука, 1966. — 707 с.
148. Mura T. Micromechanics of defects in solids. — Dordrecht; Boston; Lancaster: Martinus. Nijhoff. Publ., 1987. — 571 p.
149. Fisher J. C., Turnbull D. Influence of stress on martensite nucleation // Acta Met. 1953. V. 1, No. 3. P. 310–314.
150. Ройтбурд А. Л. Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения — М.: Наука, 1972. — С. 7.
151. Поздняков В. А. Размерные эффекты мартенситных превращений в нанокристаллических материалах // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69, № 9. С. 1282–1291.
152. Глезер А. М., Блинова Е. Н., Шахпазов Е. Х., Шеляков А. В. Размерный эффект при мартенситном превращении // Материаловедение. 2007. № 12. С. 3–9.
153. Печковский Э. П., Трефилов В. И. Влияние структуры аустенита на развитие мартенситного превращения в сплавах на основе железа. Препринт ИМФ № 71.4. — Киев, 1971. — 25 с.
154. Панкова М. Н., Соловьев В. А., Зайченко С. Г. Анализ особенностей сосредоточенной деформации гетерофазных кристаллических материалов // ФММ. 1983. Т. 55, № 3. С. 576–582.
155. Глезер А. М., Алешин Д. Н. Влияние закалки из жидкого состояния на механические свойства сплавов Fe–Si // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 9. С. 43–45.
156. Meyers M. A., Mishra A., Benson D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 427–556.
157. Zang H. Y., Hu Z. Q., Lu K. Hall-Petch relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 2811–2813.
158. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А. Структура, прочность и пластичность нанофазного сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{35}\text{B}_9$ // ФММ. 1997. Т. 81, № 1. С. 116–121.
159. Greer A. L. Changes in structure and properties associated with the transition from the amorphous to the nanocrystalline state // Nanostructured Materials. Science and Technology / Eds.: Chow G. M., Noskova N. I. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998. — P. 143–162.

160. Fougere G. E., Weertman J. R., Siegel R. W. Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd // *Scr. Met.* 1992. V. 6. P. 1879–1881.
161. Chang H., Altstetter C. J., Averbach R. S. Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 2962–2970.
162. Palumbo G., Erb U., Aust K. T. Triple line disclination effects on the mechanical behavior of materials // *Scr. Met. Mater.* 1990. V. 24. P. 2347–2350.
163. Koch C. C., Morris D. G., Lu K., Inoue A. Ductility of nanostructured materials // *MRS Bulletin*. 1999. V. 24, No. 2. P. 52–54.
164. Hillenbrand H. G., Hornbogen E., Köster U. Influence of soft crystalline particles on the mechanical properties of (Fe, Co, Ni)–B metallic glasses // *Proc. of the Fourth Intern. Conf. RQM, Sendai, Japan, 1981*. V. 2. P. 1369–1372.
165. Глезер А. М., Пермькова И. Е., Манаенков С. Е. Пластифицирующий эффект при переходе из аморфного состояния сплавов в нанокристаллическое // *Докл. РАН*. 2008. Т. 418, № 2. С. 181–184.
166. Глезер А. М., Пермькова И. Е. Современные представления о методах исследования механических свойств металлических стекол // *Деформация и разрушение материалов*. 2006. № 3. С. 2–11.
167. Федоров В. А., Ушаков И. В., Пермькова И. Е. Особенности изменения механических свойств и кристаллизации отожженного аморфного сплава на основе кобальта // *Металлы*. 2004. № 3. С. 108–113.
168. Финкель В. М. Физические основы торможения разрушения. — М.: Металлургия, 1977. — 360 с.
169. Merk N., Morris D. G., Morris M. A. Ductilization and embrittlement during the crystallization of Ni–Ti–B glasses // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23, No. 11. P. 4132–4140.
170. Ковнеристый Ю. К. Наноструктурные материалы на основе объемно-аморфизующихся металлических сплавов // *Металлы*. 2001. № 5. С. 19–23.
171. Кекало И. Б., Чичерин Ю. Е., Глезер А. М. и др. Особенности механического поведения аморфных магнитномягких сплавов $\text{Co}_{80}\text{Mo}_x\text{Cr}_{10-x}\text{Zr}_{10}$ // *ФММ*. 1987. Т. 64, № 5. С. 983–990.
172. Скаков Ю. А., Крапошин В. С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол // *Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка*. — М.: ВИНТИ, 1980. — Т. 13. — С. 13–78.
173. Freed R. I., Vander J. B. The effects of devitrification on the mechanical properties of $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ metallic glass // *Met. Trans.* 1979. V. 10A, No. 11. P. 1621–1626.
174. Лякишев Н. П., Алымов М. И. Наноматериалы конструкционного назначения // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 72–81.
175. Калин Б. А., Федотов В. Т., Молоканов В. В. Структура и механические свойства аморфного сплава на основе титана // *Проблемы исследования структуры аморфных сплавов*. — М.: МИСиС, 1988. — С. 324–325.

176. *Donovan P. E., Stobbs W. M.* The shear band deformation process in microcrystalline $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ // *Acta Metall.* 1983. V. 31, No. 1. P. 1–8.
177. *Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А., Кузнецова В. Н.* Прочность и пластичность сплава Pd-Cu-Si в аморфном и нанокристаллическом состояниях // *ФММ.* 1996. Т. 81, № 1. С. 163–170.
178. *Surinach S., Otero A., Baro M. D. et al.* Nanocrystallization of amorphous FeCuNbSiB based alloys // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6, No. 1–4. P. 461–464.
179. *Носкова Н. И.* Структура, прочность и пластичность нанокристаллических и аморфных материалов // *ФММ.* 1998. Т. 86, № 2. С. 101–116.
180. *Головин Ю. И.* Введение в нанотехнику. — М.: Машиностроение-1, 2003. — 112 с.
181. *Gryaznov V. G., Trusov L. I.* Size effects in micromechanics of nanocrystals // *Progr. Mater. Sci.* 1993. V. 37, No. 4. P. 289–401.
182. *Yamasaki T., Schlossmacher P. et al.* Nanocrystallization and mechanical properties of an amorphous electrodeposited $\text{Ni}_{75}\text{W}_{25}$ alloy // *Mater. Sci. Forum.* 1998. V. 269–272. P. 975–980.
183. *Rice R. W.* Ceramic-tensile strength-grain size relations: Grain sizes, slopes and branch intersections // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 1673–1692.
184. *Zhang H. Y., Hu Z. Q., Lu K.* Hall–Petch relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77, No. 6. P. 2811–2813.
185. *Sui M. L., Patu S., He Y. Z.* Influence of interfaces on the mechanical properties in polycrystalline Ni-P alloys with ultrafine grains // *Scr. Metall. Mater.* 1991. V. 25, No. 7. P. 1537–1542.
186. *Bresson L., Chevalier J. P., Fararel M.* Bend testing metallic glasses. Effect of heat treatment on the mechanical properties of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ // *Scr. Met.* 1982. V. 16. P. 499–505.
187. *Глазер А. А., Лукшина В. А., Потапов А. П., Носкова Н. И.* Нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, полученный из аморфного состояния быстрой кристаллизацией при повышенных температурах // *ФММ.* 1992. № 8. С. 96–100.
188. *Носкова Н. И., Вильданова Н. Ф., Потапов А. П., Глазер А. А.* Влияние деформации и отжига на структуру и свойства аморфных сплавов // *ФММ.* 1992. № 2. С. 83–88.
189. *Noskova N. I., Ponomareva E. G., Lukshina V. A., Potapov A. P.* Effect of rapid crystallization of $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ glass on its properties // *Nanostruct. Materials.* 1995. V. 6, No. 5–8. P. 969–972.
190. *Liu X. D., Wang J. T., Ping D. H., Li D. X.* Structure and property ($\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$) $_{78}\text{Si}_9\text{B}_{12}$ alloys // *J. Appl. Phys.* V. 74, No. 7. P. 4501–4505.
191. *Christman T.* Grain boundary strengthening exponent in conventional and ultrafine microstructures // *Scr. Met. Mater.* 1993. V. 28. P. 1495–1500.
192. *Suryanarayana C.* Nanophase materials // *Int. Mater. Rev.* 1995. V. 40. P. 41–64.
193. *Siegel R. W., Fouger G. E.* Mechanical properties of nanophase metals // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 205–216.

194. Wang D. I., Kong Q. P., Shui J. P. Creep of nanocrystalline Ni-P alloy // *Scr. Metall. Mater.* 1994. V. 31. P. 47.
195. Inoue A., Kim Y. H., Masumoto T. A large tensile elongation induced by crystallization in amorphous $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_2\text{Al}$ -alloy // *Mater. Trans. JIM.* 1992. V. 33, No. 5. P. 487–490.
196. Andrieuski R. A. Nanocrystalline high melting point compound-based materials // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. P. 614–631.
197. Mayo M. J., Siegel R. W., Narayanasamy A., Nix W. D. Mechanical properties of nano-phase TiO_2 as determined by nanoindentation // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. P. 1073–1082.
198. Hahn H., Averbach R. S. Low-temperature creep of nanocrystalline TiO_2 // *J. Amer. Cer. Soc.* 1991. V. 74. P. 2918–2921.
199. Mayo M. J. Superplasticity of nanostructured ceramics // *Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrafine micro structure* / Eds. Nastasi M., Parkin D. M., Gleiter H. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. — P. 361–380.
200. Prabhu G. B., Bourell D. L. The hot hardness testing for superplasticity in nanocrystalline Yttria stabilized tetragonal Zirconia // *Scr. Metall. Mater.* 1995. V. 33. P. 761–766.
201. Huang Z., Gu L. Y., Weertman J. R. Temperature dependence of hardness of nanocrystalline Cu in low-temperature range // *Scr. Mater.* 1997. V. 37. P. 1071–1075.
202. Kaiser A., Vassen R., Stover D., Buchkremer H. P. Hot hardness and creep of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ micro/nano and nano/nano-composites // *Nanostruct. Mater.* 1997. V. 8. P. 489–497.
203. Колобов Ю. Р., Грабовецкая Г. П., Иванов И. В. и др. Особенности ползучести и диффузионных параметров субмикрористаллических металлов // *Изв. вузов. Физика.* 1998. № 3. С. 77–82.
204. Mishra R. S., Valiev R. Z., McFadden S. X., Mukhejee A. K. Tensile superplasticity in a nanocrystalline nickel aluminide // *Mater. Sci. Eng.* 1998. V. A252. P. 174–178.
205. Betz U., Hahn H. Ductility of nanocrystalline Zirconia based ceramics at low temperatures // *Nanostruct. Mater.* 1999. V. 11. P. 376–388.
206. Guermazi M., Hofler H. J., Hahn H., Averbach R. S. Temperature dependence of the hardness of nanocrystalline TiO_2 // *J. Amer. Cer. Soc.* 1991. V. 74. P. 2672–2674.
207. Kumlmann A., Gunther B., Kunze H.-D. Thermal stability of ultrafine-grained metals and alloys // *Mater. Sci. Eng.* 1993. V. A168. P. 165–168.
208. Ping D. M., Li D. X., Ye H. G. Microstructural characterization of *n*-materials // *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. P. 1536–1540.
209. Chen Z., Ding J. Molecular dynamics studies on dislocations in crystallites of nanocrystalline α -iron // *Nanostruct. Mater.* 1998. V. 10, No. 2. P. 205–215.
210. Александров И. В., Кильмаметов А. Р., Мышляев М. М., Валиев Р. З. Особенности структуры нанокристаллических материалов, полученных

- интенсивной пластической деформацией // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. — Екатеринбург: УО РАН, 1997. — С. 57–69.
211. *Lojowski W.* On the spreading of grain boundary dislocations and its effect on grain boundary properties // *Acta Met. Mater.* 1991. V. 39, No. 8. P. 1891–1899.
212. *Chokshi A.H., Rosen A. et al.* On the validity of the Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials // *Scr. Met.* 1989. V. 23. P. 1679–1683.
213. *Nazarov A. A.* On the pile-up model of the grain size–yield stress relation for nanocrystals // *Scr. Met.* 1996. V. 34, No. 5. P. 697–701.
214. *Lu K., Sui M. L.* An explanation to the abnormal Hall–Petch relation in nanocrystalline materials // *Scr. Met. Mater.* 1993. V. 28. P. 1465–1470.
215. *Lu K., Zhang H., Zhong Y., Fecht H. J.* Grain size dependence of mechanical properties in *n*-Se // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. P. 923–930.
216. *Ma E.* Amorphization in mechanically driven material systems // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. P. 941–946.
217. *Koch C. C.* Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. P. 657–662.
218. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
219. *Koch C. C.* Structural nanocrystalline materials: an overview // *J. Mat. Sci.* 2007. V. 42. P. 1403–1414.
220. *Wang Y., Chen M., Zhou F., Ma E.* High tensile ductility in a nanostructured metal // *Nature.* 2002. V. 419. P. 912–915.
221. *Shen Y. F., Lu L., Lu Q. H., Jin Z. H., Lu K.* Tensile properties of copper with nano-scale twins // *Scr. Mater.* 2005. V. 52. P. 989–994.
222. *Valiev R. Z., Alexandrov I. V., Zhu Y. T., Lowe T. C.* Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. P. 5–8.
223. *Поздняков В. А.* Структурные состояния и особенности деформационного поведения металлов и сплавов со смешанной нано- и микрзеренной структуры // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71. С. 1751–1763.
224. *Gil Sevillano J., Aldazabal J.* Ductilization of nanocrystalline materials for structural applications // *Scr. Mater.* 2004. V. 51, No. 8. P. 795–800.
225. *Поздняков В. А.* Пластичность нанокристаллических материалов с бимодальной зеренной структурой // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33, вып. 23. С. 36–42.
226. *Малыгин Г. А.* Прочность и пластичность нанометаллов с бимодальной зеренной структурой // *ФТТ.* 2008. Т. 50, вып. 6. С. 990–996.
227. *Гуткин М. Ю., Овидько И. А.* Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. — СПб: Янус, 2003.
228. *Estrin Y., Kim H. S.* // *Encyclopedia of Nanoscience&Nanotechnology.* V. 8 / Ed. H. Nalwa. — (USA: Amer. Science Publication, 2004. — P. 489.

229. Zhao Y. H., Zhu Y. T., Liao X. Z., Horita Z., Langdon T. G. Tailoring stacking fault energy for high ductility and high strength in ultrafine grained Cu and its alloy // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. Paper 121906. 3 p.
230. Glezer A. M., Pozdnyakov V. A. Structural mechanism of plastic deformation of nanomaterials with amorphous intergranular layers // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 767–769.
231. Глезер А. М. Недислокационные моды пластической деформации твердых тел // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67, № 6. С. 810–817.
232. Глезер А. М. Нанокристаллические материалы: структурные механизмы пластической деформации и аномалия соотношения Холла–Петча // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 2. С. 10–16.
233. Колесникова А. Л., Овидько И. А., Романов А. Е. Дислокационно-дисклинационные трансформации и обратный эффект Холла–Петча в нанокристаллических материалах // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 15. С. 26–33.
234. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов (обзор) // ФТТ. 2007. Т. 49, № 6. С. 961–982.
235. Малыгин Г. А. Влияние дисперсии распределения зерен по размерам на прочность и пластичность нанокристаллических металлов // ФТТ. 2008. Т. 50, вып. 8. С. 1013–1017.
236. Малыгин Г. А. Моделирование деформационного рельефа поверхности пластически деформируемого кристалла // ФТТ. 2007. Т. 49, № 8. С. 1392–1397.
237. Conrad H. Plastic deformation kinetics in nanocrystalline FCC metals based on the pile-up of dislocations // Nanotechnology. 2007. V. 18, No. 32. Paper 325701. 5 p.
238. Гуткин М. Ю., Овидько И. А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. — СПб.: Логос, 2001. — 178 с.
239. Гуткин М. Ю., Овидько И. А. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. II. Нанокристаллические пленки и покрытия. — СПб.: Янус, 2005. — 192 с.
240. Gutkin M. Yu., Ovid'ko I. A. Special mechanism for dislocation nucleation in nanomaterials // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88, No. 21. Paper 211901. 3 p.
241. Гуткин М. Ю., Овидько И. А. Гомогенное зарождение дислокационных петель скольжения в нанокерамиках // ФТТ. 2008. Т. 50, вып. 4. С. 630–638.
242. Бобылев С. В., Овидько И. А. Зарождение дислокаций на аморфных межзеренных границах в деформируемых нанокерамиках // ФТТ. 2008. Т. 50, вып. 4. С. 617–623.
243. Gertsman V. Y., Birringer R., Valiev R. Z., Gleiter H. On the structure and strength of ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation // Scr. Met. 1994. V. 30. P. 229–234.
244. El-Sherik A. M., Erb U., Palumbo G., Aust K. T. Deviation from Hall–Petch behavior in as-prepared nanocrystalline nickel // Scr. Met. Mater. 1992. V. 27. P. 1185–1188.

245. *Зайченко С. Г., Глезер А. М.* Дисклинационный механизм пластической деформации наноматериалов // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 2023–2028.
246. *Zaichenko S. G., Glezer A. M.* Disclination-dislocation model of the mechanical behaviour of nanocrystals prepared by crystallization from amorphous precursor // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 269–272. P. 687–692.
247. *Gryaznov V. G., Gutkin M. Y., Romanov A. E.* On the yield stress of nanocrystals // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 4359–4365.
248. *Carsley J. E., Ning J., Milligan W. W. et al.* A simple mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals // Nanostruct. Mater. 1995. V. 5. P. 441–448.
249. *Konstantinidis D. A., Aifantis E. C.* On the «anomalous» hardness of nanocrystalline materials // Nanostruct. Mater. 1998. V. 10. P. 1111–1118.
250. *Masumura R. A., Hazzledine P. M., Pande C. S.* Yield stress of fine grained materials // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 4527–4534.
251. *Kumar K. S., Van Swygenhoven H., Suresh S.* Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys // Acta Mater. 2003. V. 51, No. 19. P. 5743–5774.
252. *Wolf D., Yamakov V., Phillpot S. R., Mukherjee A., Gleiter H.* Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: Relationship to experiments? // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1–40.
253. *Van Swygenhoven H., Weertman J. R.* Deformation in nanocrystalline metals // Materials Today. 2006. V. 9. P. 24–31.
254. *Schiotz J., Di Tolla F. D., Jacobsen K. W.* Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // Nature. 1998. V. 391/5, No. 2. P. 561–563.
255. *Szulfarska I., Nakano A., Vashista P.* A crossover in the mechanical response of nanocrystalline ceramics // Science. 2005. V. 309. P. 911–914.
256. *Van Swygenhoven H., Caw A.* MD computer simulation of elastic and plastic behavior of n-Ni // Nanophase and Nanocomposite Materials II / Eds. Komarneni S., Parker J. C., Wollenberger H. J. MRS. Pittsburgh. 1997. V. 457. P. 193–198.
257. *Van Swygenhoven H., Spaczer M., Farkas D., Caro A.* The role of grain size and the presence of low and high angle grain boundaries in the deformation mechanism of nanophase Ni // Nanostruct. Mater. 1999. V. 11. P. 417–429.
258. *Ke M., Hackney S. A., Milligan W. W., Aifantis E. C.* Observation and measurement of grain rotation and plastic strain in nanostructured metal thin films // Nanostruct. Mater. 1995. V. 5. P. 689–697.
259. *Поздняков В. А., Глезер А. М.* Природа микропластической деформации поликристаллических материалов // Докл. РАН. 2002. Т. 384, № 2. С. 177–180.
260. *Орлов А. Н., Перевезенцев В. Н., Рыбин В. В.* Границы зерен в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — 156 с.
261. *Jang J. S., Koch C. C.* The Hall–Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling // Scr. Metall. Mater. 1990. V. 24, No. 8. P. 1599–1604.

262. Argon A. S. Plastic deformation in metallic glasses // *Acta Metall.* 1979. V. 27, No. 1. P. 47–58.
263. Поздняков В. А. Особенности деформационного поведения нанокристаллических материалов // *Материаловедение*. 2002. № 11. С. 39–47.
264. Поздняков В. А. Механизмы пластической деформации и аномалии зависимости Холла–Петча металлических нанокристаллических материалов // *ФММ*. 2003. Т. 96, № 1. С. 114–128.
265. Малыгин Г. А. Нарушения закона Холла–Петча в микро- и нанокристаллических материалах // *ФТТ*. 1995. Т. 37. С. 2281–2292.
266. Gryaznov V. G., Polonsky I. A., Romanov A. E., Trusov L. I. Size effect of dislocation stability in nanocrystals // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. P. 42–46.
267. Глезер А. М. Структурная классификация наноматериалов // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 2. С. 1–8.
268. Cai B., Kong Q. P., Lu L., Lu K. Low temperature creep of nanocrystalline copper // *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. V. 286. P. 188–192.
269. Suryanarayana C., Mukhopadhyay D., Patankar S. N., Froes F. N. Grain size effects in nanocrystalline materials // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7, No. 8. P. 2114–2118.
270. Носкова Н. И., Мулюков Р. Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. — Екатеринбург: Изд-во ИФМ УрО РАН, 2003. — 117 с.
271. Chen H., He Y., Shiflet G. Y., Poon S. J. Mechanical properties of partially crystallized aluminum based metallic glasses // *Scr. Metall. Mater.* 1991. V. 25, No. 6. P. 1421–1424.
272. Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Зверькова И. И., Гуров А. С., Кирьянов Ю. В. Образование, структура и микротвердость нанокристаллических сплавов Ni–Mo–B // *ФТТ*. 1998. Т. 40, № 1. С. 10–16.
273. Глезер А. М., Манаенков С. Е., Пермякова И. Е., Шурыгина Н. А. Влияние нанокристаллизации на механическое поведение аморфных сплавов на основе Fe–Ni // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 8. С. 1–10.
274. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. — М.: Металлургия, 1977. — С. 95–100.
275. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лекишева. Т. 2. — М.: Машиностроение, 2000. — 464 с.
276. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — 295 с.
277. Алехин В. П., Хоник В. А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. — М.: Металлургия, 1992. — 248 с.
278. Глезер А. М., Манаенков С. Е., Пермякова И. Е. Структурные механизмы пластической деформации аморфных сплавов, содержащих наночастицы кристаллической фазы // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71, № 12. С. 1745–1748.
279. Поздняков В. А. Развитие полос сдвига в аморфно-кристаллических металлических сплавах // *ФММ*. 2004. Т. 97, № 1. С. 9–17.

280. Гольдштейн М. И., Литвинов В. С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. — М.: Металлургия, 1986. — 312 с.
281. Глезер А. М., Молотилов Б. В., Утевская О. Л. Электронномикроскопическое изучение полос деформации при негетомогенном пластическом течении аморфных сплавов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 1. С. 106–109.
282. Takayama S. Work-hardening and susceptibility to plastic flow in metallic glasses (rolling deformation) // J. Mater. Sci. 1981. V. 16, No. 9. P. 2411–2418.
283. Argon A. S. Inelastic deformation mechanisms in glassy and microcrystalline alloys // Proc. of the Fifth Intern. Conf. RQM. Elsevier Sci. Publ., 1985. V. 2. P. 1325–1335.
284. Скаков Ю. А., Финкель М. В. О фигурах травления в аморфных сплавах // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 9. С. 84–88.
285. Davis L. A. Mechanics of metallic glasses // Prep. Second Intern. Conf. RQM. — Cambridge: Cambridge Univ., 1975. — 23 p.
286. Neuhäuser H. Rate of shear band formation in metallic glasses // Scr. Met. 1978. V. 12, No. 5. P. 471–474.
287. Алехин В. П., Помпе В., Ветциг К. Механические свойства и структурные закономерности деформации и разрушения аморфных сплавов на железоникелевой основе // МиТОМ. 1982. № 5. С. 33–36.
288. Bian Z., He G., Chen G. L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-base bulk metallic glasses containing nanocrystals // Scr. Mater. 2002. V. 46. P. 407–412.
289. Глезер А. М., Пермякова И. Е., Манаенков С. Е. Механизм взаимодействия полос сдвига с наночастицами в аморфно-кристаллических сплавах // Изв. РАН. 2008. Т. 72, № 9. С. 1335–1337.
290. Глезер А. М., Манаенков С. Е., Пермякова И. Е. Взаимодействие полос сдвига с наночастицами в аморфно-кристаллических сплавах // Материалы XLVI Междунар. конференции «Актуальные проблемы прочности». Витебск: ВГТУ, 2007. Ч. 1. С. 11–14.
291. Чувильдеев В. Н. Микромеханизм зернограницной самодиффузии в металлах // ФММ. 1996. Т. 81, № 5. С. 5–14.
292. Li J. M., Qian M. X., Hu Z. Q. Spectra investigation on Hall–Petch relationship in nanocrystalline Fe–Si–B // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 1559–1561.
293. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких слоях и пленках // ФТТ. 2008. Т. 50, № 12. С. 2113–2142.
294. Поздняков В. А. Наноструктурный захват трещины // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 4. С. 46–51.
295. Поздняков В. А. Особенности разрушения нанокристаллических материалов // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. Т. 67, № 6. С. 868–876.
296. Li Z., Ramasamy S., Hahn H., Siegel R. W. Fractographic study of sintered nanophase TiO₂ // Mater. Lett. 1998. V. 6. P. 195–201.
297. Gan Y., Zhou B. Effect of grain size on the fracture toughness of nanocrystalline Fe–Mo–Si–B // Scr. Mater. 2001. V. 45, No. 6. P. 625–630.

298. Новиков И.И., Ермишкин В.А. Микромеханизмы разрушения металлов. — М.: Наука, 1991. — 368 с.
299. Cottrell B., Rice J.R. Slightly curved or kinked cracks // Intern. J. Fract. 1980. V. 16. P. 155–169.
300. Ashby M.F. Criteria for selecting the components of composites // Acta Metal. Mater. 1993. V. 41, No. 5. P. 1313–1335.
301. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. — Л.: Наука, 1986. — 224 с.
302. Рыбин В.В., Золоторевский Н.Ю., Жуковский И.М. Эволюция структуры и внутренние напряжения на стадии развитой пластической деформации кристаллических тел // ФММ. 1990. Т. 69, вып. 1. С. 5–26.
303. Gutkin M. Yu., Ovid'ko I. A. Disclinations, amorphization and microcrack generation at grain boundary junctions in polycrystalline solids // Phil. Mag. A. 1994. V. 70. P. 561–575.
304. Richter A., Romanov A. E., Pompe W., Vladimirov V. I. On the screening length of disclinations in amorphous structures // Phys. stat. sol. (b). 1987. V. 143. P. 43–53.
305. Nazarov A. A., Romanov A. E., Valiev R. Z. Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 775–778.
306. Pande C. S., Masumura R. A., Armstrong R. W. Pile-up based hall-petch relation for nanoscale materials // Nanostruct. Mater. 1993. V. 2. P. 323–331.
307. Rice J.R. A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks // J. Appl. Mech. 1968. V. 35. P. 379–386.
308. Красовский А. Я. Хрупкость металлов при низких температурах. — Киев: Наукова думка, 1980. — 340 с.
309. Ohji T., Jeong Y. K., Choa Y. H., Niihara K. Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 1453–1460.
310. Поздняков В.А., Глезер А.М. Структурные механизмы разрушения нанокристаллических материалов // ФТТ. 2005. Т. 47, № 5. С. 793–800.
311. Hanlon T., Kwon Y. N., Suresh S. Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals // Scr. Mater. 2003. V. 49, No. 7. P. 675–680.
312. Argon A. S. Plastic deformation in metallic glasses // Acta Metall. 1979. V. 27, No. 1. P. 47–55.
313. Гусев А. И. Эффекты н-состояния в компактных металлах и соединениях // УФН. 1998. Т. 168. С. 29–58.
314. Kronmuller H. Micromagnetism of hard magnetic nanocrystalline materials // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 157–168.
315. Ustinov V. V., Kravtsov E. A. Metallic superlattices with governed noncollinear magnetic ordering: atomic structure, interlayer exchange and magnetotransport properties // Nanostructured Materials: Science and Technology / Eds.: Chow G.-M., Noskova N. I. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998. — P. 441–456.

316. *Becker J. I.* Rapidly quenched metals for permanent magnet materials // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55, No. 6. P. 2067–2072.
317. *Глазер А. А., Потапов А. П., Сериков В. В.* Влияние кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ на его магнитные свойства // *ФММ.* 1979. Т. 48, вып. 6. С. 1165–1172.
318. *Дроздова М. А., Глазер А. М., Красавин Ю. И., Саввин А. Н.* Изменение магнитных свойств и структуры аморфных сплавов FeCrB в процессе кристаллизации // *ФММ.* 1989. Т. 67. № 5. С. 896–901.
319. *Ягодкин Ю. Д.* // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2007. № 1. С. 37–46.
320. *Herzer G., Hilzinger H. R.* Surface crystallisation and magnetic properties in amorphous iron rich alloys // *J. Magn. Magn. Mat.* 1986, No. 2–3. V. 62. P. 143–151.
321. *Herzer G., Hilzinger H. R.* Surface crystallization and magnetic properties of iron-based metallic glasses // *Physica Scripta.* 1989. V. 39. P. 639–642.
322. *Herzer G.* Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets // *IEEE. Trans. Mag.* 1989. V. 25. P. 3327–3329.
323. *Herzer G.* Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // *IEEE. Trans. Mag.* 1990. V. 26. P. 1397–1402.
324. *Herzer G.* Nanocrystalline soft magnetic materials // *J. Magn. Magn. Mat.* 1992. V. 112, No. 1–3. P. 258–262.
325. *Herzer G., Warlimont H.* Nanocrystalline soft magnetic materials by partial crystallization of amorphous alloys // *Nanostruct. Mat.* 1992. V. 1, No. 3. P. 263–268.
326. *Coey J. M. D.* Rare-earth iron permanent magnets. — Oxford: Oxford Science Publ., Clarendon Press, 1996.
327. *Kneller E. F., Hawig R.* The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets // *IEEE. Trans. Mag.* 1991. V. 27. P. 3588–3560.
328. *Skomski R., Coey J. M. D.* Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 15812–15816.
329. *McHenry M. E., Gallagher K., Johnson F., Scott J. H., Majetich S. A.* Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials // *PV 96-10. ECS Symposium Proceedings / Eds.: Kadish K. M., Ruoff R. S.* — Pennington, NJ, 1996. — P. 703.
330. *Host J. J., Teng M. H., Elliot B. R., Hwang J. H., Mason T. O., Johnson D. L., Dravid V. P.* Graphite encapsulated nanocrystals produced using a low carbon: Metal ratio // *J. Mat. Res.* 1997. V. 12, No. 5. P. 1268–1273.
331. *Bertotti G., Ferrara E., Fiorillo F., Tiberto P.* Magnetic properties of rapidly quenched soft magnetic materials // *Mat. Sci. Eng. A.* 1997. V. 226–228. P. 603–613.
332. *Herzer G.* Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets // *Mat. Sci. Eng. A.* 1991. V. 133. P. 1.
333. *Herzer G.* Soft magnetic nanocrystalline materials // *Scr. Metall. Mater.* 1995. V. 33, No. 10–11. P. 1741–1756.

334. Hoffmann H., Fujii T. The wall coercivity of soft magnetic films // J. Magn. Magn. Mat. 199(?) V. 128. P. 395-400.
335. Fujii Y., Fujita H., Seki A., Tomida T. Magnetic properties of fine crystalline Fe-P-C-Cu-X alloys // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 6241-6243.
336. Tsuei C. C., Duwez P. Metastable Amorphous Ferromagnetic Phases in Palladium-Base Alloys // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 435.
337. Turgut Z., Huang M.-Q., Gallagher K., Majetich S. A., McHenry M. E. Magnetic evidence for structural-phase transformations in Fe-Co alloy nanocrystals produced by a carbon arc // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 4039-4041.
338. Inoue A., Zhang T. et al. Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 6326-6332.
339. Gallagher K. A., Willard M. A., Zabenkin V. N., Laughlin D. E., McHenry M. E. Distributed exchange interactions and temperature dependent magnetization in amorphous $\text{Fe}_{88-x}\text{Co}_x\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ alloys // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5130-5132.
340. Turgut Z., Scott J. H., Huang M. Q., Majetich S. A., McHenry M. E. Magnetic properties and ordering in C-coated $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ alloy nanocrystals // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 6468-6470.
341. Turgut Z., Nuhfer N. T., Piehler H. R., McHenry M. E. Magnetic properties and microstructural observations of oxide coated FeCo nanocrystals before and after compaction // J. Appl. Phys. 1999. V. 85, No. 8. P. 4406-4408.
342. Varga L. K., Bakos E., Kiss L. F., Bakonyi I. The kinetics of amorphous-nanocrystalline transformation for a finemet alloy // Mat. Sci. Eng. A. 1994. V. 179-180. P. 567-571.
343. Stoloff N. S. The temperature dependence of susceptibility in crystalline amorphous Fe-Se-B alloys // Mater. Res. Soc. Proc. 1985. V. 39. P. 3-12.
344. Suzuki K., Kataoka N., Inoue A., Makino A., Masumoto T. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure // Mat. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 743-746.
345. Smith C. H. Magnetic shielding to multi-gigawatt magnetic switches ten years of amorphous magnetic applications // IEEE. Trans. Mag. 1982. V. 18. P. 1376-1381.
346. Hernando A., Kulik T. Exchange interactions through amorphous paramagnetic layers in ferromagnetic nanocrystals // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 7064-7067.
347. Hernando A., Navarro I. // Nanophase materials / Eds.: G. C. Hadjipanyis, R. W. Siegel. — The Netherlands: Kluwer, 1994. — P. 703.
348. Hernando A., Navarro I., Gorria P. Iron exchange-field penetration into the amorphous interphase of nanocrystalline materials // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 3281-3284.
349. Gomez-Polo C., Holzer D., Multigner M., Navarro E., Agudo P., Hernando A., Vazquez M., Sassik H., Grössinger R. Giant magnetic hardening of a Fe-Zr-B-Cu amorphous alloy during the first stages of nanocrystallization // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 3392-3397.

350. *Malkinski L., Slawska-Waniewska A.* Temperature dependence of the Barkhausen noise in $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_8\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ nanocrystalline alloy // *J. Magn. Magn. Mat.* 1996. V. 160. P. 273–279.
351. *Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л.* Физические свойства металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1980. — 320 с.
352. *Hono K., Hiraga K. et al.* Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy // *Acta Met. Mater.* 1992. V. 40. P. 2137–2144.
353. *Глезер А. М., Кириенко В. И.* Исследование превращений в сплаве Fe–Si–Nb–Cu–B с нанокристаллической структурой // *Металлы*. 1998. № 2. С. 44–48.
354. *Ayers J. D., Konnert J. H. et al.* On the formation of nanocrystals in the soft magnetic alloy $\text{Fe}_{73.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 4492–4498.
355. *Зусман А. И., Арцишевский М. А.* Термоманитная обработка железоникелевых сплавов. — М.: Металлургия, 1984. — 93 с.
356. *Grognet S., Atmani H., Teillet J.* Nanocrystallization by nitriding treatment of FeSiB-based amorphous ribbon. UMR. 6634. CNRS. 19 p.
357. *Gonzalez J., Murillo N., Blanco J. M., Gonzalez J. M., Kulik T.* Stress annealing in $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Ta}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ amorphous alloy: Induced magnetic anisotropy and variation of the magnetostriction constant // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. P. 1131–1134.
358. *Садчиков В. В., Мальцев Е. И., Соснин В. В.* Нанокристаллический сплав 5БДСР // *Сталь*. 1997. № 11. С. 58–61.
359. *Макаров В. А., Арцишевский М. А., Балдохин А. И. и др.* Структура, фазовый состав и свойства нанокристаллических магнитных сплавов. Мессбауэровское, электронномикроскопическое и магнитное исследование // *ФММ*. 1991. № 9. С. 139–149.
360. *Кекало И. Б., Самарин Б. А.* Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. — М.: Металлургия, 1989. 495 с.
361. *Kojima A., Horikiri H., Kamamura Y., Makino A., Inoue A., Matsumoto T.* Production of nanocrystalline b.c.c. Fe–Nb–B bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties // *Mat Sci. Eng.* 1994. V. A179–A180. P. 511–515.
362. *Gorria P., Orue I., Plazaola F., Fernandez-Gubieda M. L., Barandiaran J.* Magnetic and Mossbauer study of amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloys // *IEEE. Trans. Mag.* 1993. V. 29. P. 2682–2684.
363. *Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T.* Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe–Zr–B and Fe–M–B–Cu (M = transition metal) alloys with high saturation magnetization (invited) // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 6232–6237.
364. *Garcia-Tello P., Blanco J. M., Zuberek R., Murillo N., Gonzalez J., Slawska-Waniewska A. et al.* Effective anisotropy and magnetostriction of the amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ alloy // *IEEE. Trans. Mag.* 1997. V. 33. P. 3919–3921.

365. Garcia Tello P., Blanco J.M., Vlunllo N., Gonzalez J., Zuberek R., Slawska-Waniewska A., González J.M. Compositional dependence of the effective magnetic anisotropy in nanocrystalline Fe-Zr-B-(Cu) alloys // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 6338–6340.
366. Iwanabe H., Lu B., McHenry M.E., Laughlin D.E. Thermal stability of the nanocrystalline Fe-Co-Hf-B-Cu alloy // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4424–4426.
367. Kim K.S., Yu S.C. Magnetic properties of HITPERM (Fe, Co)₈₈Zr₇B₄Cu₁ magnets // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 4649–4652.
368. Yoshizawa Y., Yamauchi K. Fe-based soft magnet alloys composed of ultrafine Grain Structure // Mat. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 307–310.
369. Buehler W.J., Gilfrich L.W., Wiley R.C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi // J. of Appl. Phys. 1963. V. 34, No. 5. P. 1475–1477.
370. Материалы с эффектом памяти формы / Под ред. В. А. Лихачева. Т. 1. — СПб.: НИИХ СПбГУ, 1997. — 424 с.
371. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии фаз при мартенситных превращениях // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66, № 2. С. 211–215.
372. Эстрин Э.И. Кинетика полиморфных превращений // Изв. РАН. 2002. Т. 66, № 9. С. 1243–1249.
373. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. — М.: Машиностроение, 1981. — 80 с.
374. Wasilewski R.J. On the «reversible shape memory effect» in martensitic transformation // Scr. Metall. 1975. V. 9, No. 4. P. 417–422.
375. Хачин В.Н., Гюнтер В.Э., Чернов Д.Б. Два эффекта обратимого изменения формы в никелиде титана // ФММ. 1976. Т. 42, № 3. С. 658–661.
376. Wang Z.G., Zu X.T., Feng X.D. et al. Study of two-way shape memory extension spring of narrow hysteresis TiNiCu shape memory alloys // Mater. Lett. 2002. V. 56. P. 284–288.
377. Pushin V., Stolyarov V.V. et al. Development of methods of severe plastic deformation for production of high-strength alloys based on titanium nickelide with shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S54–S68.
378. Pushin V.V., Kourov N.I. et al. TiNi-Based Nanocrystalline Materials with shape-memory effect produced by ultrarapid Quenching from the melt // Physics of Metals and Metallography. 2002. V. 94. Suppl. 1. P. S107–S118.
379. Shelyakov A.V., Matveeva N.M., Larin S.G. Rapidly quenched TiNi-based shape memory alloys // Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Industrial Applications / Eds.: F. Trochu and V. Brailovski. — Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1999. — P. 295–303.
380. Антонов В.А., Быковский Ю.А., Ларкин А.И., Матвеева Н.М., Шеляков А.В. Исследование материалов с эффектом памяти формы для управления оптическим излучением // ЖТФ. 1991. Т. 61, вып. 9. С. 87–93.

381. *Shelyakov A. V., Antonov V. A., Bykovsky Yu. A., Matveeva N. M.* Optical devices based on shape memory effect for signal processing // Proc. of Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-94), Pacific Grove, CA, USA, 7–10 March, 1994 / Eds.: A. R. Pelton, D. Hodgson, T. Duerig. — MIAS. Monterey, CA, 1995. — P. 335–340.
382. *Shelyakov A. V., Larin S. G., Ivanov V. P., Sokolovski V. V.* Recent progress in the application of SMA thin ribbons for fire/heat sensing // J. Phys. IV. France. 2003. V. 112. P. 1169–1172.
383. *Кареев С. И., Глезер А. М., Шеляков А. В.* Особенности эффекта памяти формы при пропускании электрического тока в сплавах на основе TiNi // Материаловедение. 2006. № 12. С. 25–30.
384. *Глезер А. М., Кареев С. И., Шеляков А. В.* Эффект памяти формы в сплаве Ti–Ni–Cu под воздействием джоулевой теплоты // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73, № 9. С. 1364–1367.
385. Krupp GmbH, Fried Essen. Patentschrift DE. 4006076. Cl. 1990.
386. *Abujudom D. N., Toma P. E., Kao M. Y., Angst D. R.* U.S. Patent. No. 5,114,514. Johnson Service Company. Milwaukee, WI, 1992.
387. *Shelyakov A., Gulyaev A., Potapov P., Svistunova E., Hodgson D., Matveeva N., Cederstrom J.* Rapidly quenched high temperature shape memory NiTiHf alloys // Proc. of Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-97), Pacific Grove, CA, USA, 2–6 March, 1997 / Eds.: A. R. Pelton, D. Hodgson, S. M. Russel, T. Duerig. — SMST, Santa Clara, CA, 1997. — P. 89–94.
388. *Potapov P., Shelyakov A., Gulyaev A., Svistunova E., Matveeva N., Hodgson D.* Effect of Hf on the structure of Ni–Ti martensitic alloys // Mater. Lett. 1997. V. 32. P. 247–250.
389. *Кареев С. И., Шеляков А. В., Глезер А. М.* Микроструктура и эффект памяти формы быстрозакаленных сплавов системы Ti–Ni–Hf // Деформация и разрушение материалов. 2007. № 7. С. 22–27.
390. *Han X. D., Zou W. H., Wang R., Zhang Z., Yang D. Z.* Structure and substructure of martensite in a $\text{Ti}_{36.5}\text{Ni}_{48.5}\text{Hf}_{15}$ high temperature shape memory alloy // Acta Mater. 1996. V. 44. P. 3711–3721.

Глава 4

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ (IV ТИП НАНОКРИСТАЛЛОВ)

Экстремальные воздействия оказывают существенное влияние на структуру и свойства твердых тел [1]. К их числу, безусловно, следует отнести воздействие очень больших пластических деформаций. За последние годы интерес к этому способу воздействия на материалы существенно возрос, поскольку он дает возможность существенно улучшить физико-механические свойства металлических материалов [2]. В значительной мере это связано с образованием наноструктурных состояний различного вида и, в частности, с процессами нанокристаллизации при обработке аморфных сплавов, закаленных из расплава.

4.1. Природа больших (мегапластических) деформаций

4.1.1. Терминология. С легкой руки пионеров в области изучения сверхвысоких пластических деформаций В. Сегала и Р. З. Валиева [3, 4] подобную пластическую деформацию, при которой значение истинной пластичности ϵ имеет значения свыше 1 и может достигать значений 7–8, в отечественной литературе стали называть *интенсивной пластической деформацией* (ИПД). Этот термин, однако, представляется не совсем удачным. В самом деле, под интенсивными процессами в природе понимаются, как правило, процессы, идущие с высокой скоростью [5]. В случае реализации очень больших деформации, как показывают проведенные оценки, скорость деформации находится в пределах 10^{-1} – 10^1 с⁻¹, т.е. в переходной области между статическими и динамическими скоростями деформирования, соответствующей скоростям, реализуемым, например, при обычной прокатке. В этой связи интенсивной подобную деформацию никак не назовешь. Используемый в зарубежной научной литературе термин *severe plastic deformation* [6], по-видимому, более удачен, поскольку может быть переведен на русский язык как «строгая», «жесткая», «глубокая», а скорее всего, «сильная» пластическая деформация [7].



Рис. 4.1. Масштабные уровни материального мира

В работе [8] был предложен другой, физически более строгий русскоязычный термин вместо «интенсивная пластическая деформация». Новый термин восходит к общефилосовской концепции наших представлений об окружающей материи. Как хорошо известно [5], естествознание рассматривает три масштабных уровня материального мира (рис. 4.1): МИКРОмир, где реализуется масштаб отдельных атомов и молекул, МАКРОмир — масштаб человеческого восприятия мира: метр, килограмм, секунда и МЕГАмир — астрономический масштаб. Существует прямая аналогия между описанными выше масштабными уровнями организации материи и уровнями пластической деформации.

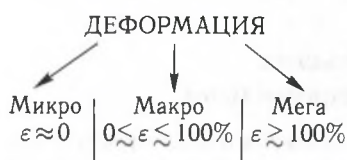


Рис. 4.2. Масштабные уровни пластической деформации

В самом деле, хорошо известен процесс МИКРОпластической деформации, наблюдающийся до достижения значения макроскопического предела текучести, и процесс МАКРОпластической деформации, реализующийся при напряжениях выше предела текучести [9]. Таким образом, продолжая отмеченную аналогию, следует называть очень большую пластическую деформацию

МЕГАпластической деформацией (МПД), что отвечает общей логике развития любого материального явления (рис. 4.2).

Если граница между микропластической деформацией и макропластической деформацией определена достаточно четко — степень деформации, соответствующая макроскопическому пределу текучести (относительная деформация $\epsilon = 0,05$ или $0,2\%$), то граница между макропластической деформацией и мегапластической деформацией остается неопределенной. Условно мы будем считать граничной областью относительную деформацию $\epsilon \approx 100\%$ или истинную деформацию $e \approx 1$. В дальнейшем будет дано более строгое, физически обоснованное определение области пластической деформации, соответствующей переходу в область МПД.

4.1.2. Что известно о мегапластической деформации. На рис. 4.3 схематично представлено три наиболее распространенных в настоящее время способа создания гигантских степеней деформации: кручение под давлением в камере Бриджмена (КДКБ) (а), равноканальное угловое прессование (РКУП) (б) и аккумулятивная прокатка (в). В первом случае образец помещается между двумя наковальнями, одна из которых медленно вращается при одновременном создании очень высоких гидростатических напряжений (несколько ГПа). Во втором случае образец продавливается через два равных по размерам канала, расположенных под определенным углом друг к другу (до 90°). Реализуемые при этом пластические деформации столь значительны, что теряют смысл обычные значения относительных степеней деформации и следует переходить к истинным логарифмическим деформациям e . Их значения определяются в следующем виде.

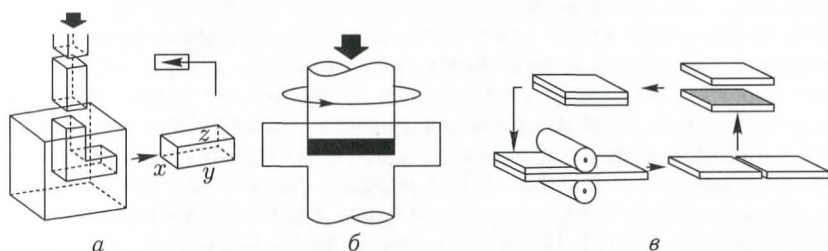


Рис. 4.3. Схемы наиболее распространенных методов создания сверхвысоких деформаций; а — равноканальное угловое прессование, б — кручение под давлением в камере Бриджмена, в — аккумулятивная прокатка

Для КДКБ [4]

$$e = \ln \left(1 + \left(\frac{\varphi \cdot r}{h} \right)^2 \right)^{0,5} + \ln \left(\frac{h_0}{h} \right), \quad (4.1)$$

где r и h — соответственно радиус, высота образца в виде диска, обрабатываемого в камере Бриджмена и φ — угол поворота подвижной наковальни. Число полных оборотов подвижной наковальни N соответствует деформации, при которой $\varphi = 2\pi N$.

Для РКУП [3]

$$e = \operatorname{arsh} (n \cdot \operatorname{ctg} \phi), \quad (4.2)$$

где n — число проходов и ϕ — угол поворота каналов.

В последние годы был разработан новый эффективный метод создания мегапластических деформаций — винтовая экструзия [10].

Формирующиеся при столь гигантских деформациях структурные состояния весьма необычны и труднопредсказуемы. К сожалению, подавляющее большинство авторов, исследующих влияние сверхвысоких пластических деформаций, ограничиваются изучением конечных структур и соответствующих свойств материалов, не анализируя тех

физических процессов, которые протекают непосредственно при гигантских степенях пластического течения. Классические дислокационные, и даже дисклинационные подходы к пониманию структурных процессов при сверхвысоких пластических деформациях представляются недостаточно эффективными и требуют переосмысления.

Суммируя большое количество экспериментальных исследований по изучению структуры материалов, подвергшихся МПД, можно констатировать, что наблюдается сложное сочетание дефектных структур, содержащих малоугловые и высокоугловые границы зерен в различном процентном соотношении, а также дефектные структуры внутри зерен различной степени совершенства. Популярная в литературе трехмерная статистическая оценка подобной зеренной структуры дает в лучшем случае соотношение между высокоугловыми и малоугловыми границами в структуре материала и мало информации о природе тех физических процессов, которые протекают непосредственно при МПД. Кроме того, информация эта, к сожалению, довольно противоречива и неоднозначна, поскольку в различных экспериментах авторы наблюдают, как правило, различные структурные состояния на одних и тех же материалах при сходных условиях деформирования. При этом истинное наноструктурное состояние ($d < 0,1$ мкм) формируется далеко не всегда. В сталях и сплавах МПД нередко сопровождается фазовыми переходами (выделение и растворение фаз, мартенситное превращение, аморфизация) [11, 12]. Последняя, как правило, происходит в интерметаллидах или многокомпонентных системах.

Наиболее стройную концепцию больших пластических деформаций предложил В. В. Рыбин [13]. На основе представлений о доминирующей роли дисклинационной моды при осуществлении больших пластических деформаций и связанными с ней процессами фрагментации ему удалось корректно описать явления, протекающие при значительных степенях деформации, близких к $\varepsilon = 100\%$. В соответствии с дисклинационной концепцией размер фрагментов — основных структурных элементов — по мере увеличения деформации плавно снижается, достигая постоянного минимального значения 0,2 мкм (рис. 4.4). Это

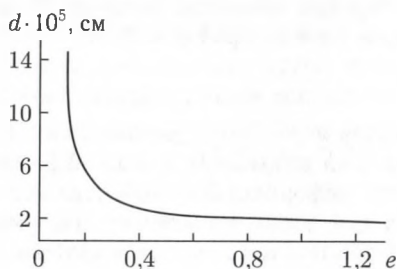


Рис. 4.4. Зависимость размера зерен (фрагментов) от величины пластической деформации (В. В. Рыбин)

означает, что переход в область наноструктурного состояния и получение размера фрагментов (зерен) менее 100 нм (0,1 мкм) при действии дисклинационной моды вряд ли возможно. Анализ многочисленных экспериментальных данных, особенно для ОЦК-кристаллов, привел В. В. Рыбина к представлению о предельной (критической) фрагментированной структуре, дальнейшая эволюция которой в рамках дисклинационной моды становится невозможной [13]. Очаги разрушения образуются по границам фрагментов, которые разделяют области, как правило свободные от дислокаций. Критическая фрагментированная структура является, по мнению автора, конечным продуктом пластической деформации, она не способна сопротивляться усиливающемуся воздействию внешних и внутренних напряжений и должна вести к разрушению. Следует отметить, что вышеописанное рассмотрение относилось по существу к ранним стадиям МПД ($\epsilon \leq 2$) и для случая одноосного растяжения или прокатки при относительно малом вкладе сжимающих напряжений.

В работах С. А. Фирстова и др. [14] обращается внимание на то обстоятельство, что переход к высокодеформированному состоянию сопровождается скачкообразными изменениями в структуре материала, которые происходят при некотором критическом значении ϵ_c . Для случая технически чистого железа $\epsilon_c \approx 1$. Кроме того, меняется механическое поведение материала: деформационное упрочнение вместо параболического закона при больших деформациях подчиняется линейному закону.

Подробную систематизацию дефектных структур, возникающих в различных материалах по мере увеличения степени пластической деформации провели Э. В. Козлов и Н. А. Конева [15]. Они показали, что при подходе к области МПД происходит, в зависимости от природы материала, последовательная смена одних структурных состояний на другие (ячеистые, полосовые, фрагментированные структуры и т. д.) наподобие структурных фазовых переходов. При этом меняются внутренние напряжения и условия для проявления аномалий механического поведения кристаллов. Здесь же следует упомянуть работу [16], в которой показано, что с увеличением степени МПД в структуре происходит образование очень большого числа избыточных точечных дефектов (главным образом, вакансий), способных стимулировать протекание при деформации диффузионных фазовых превращений.

Чрезвычайно широкое распространение получила гипотеза о том, что в результате МПД образуются «особые» неравновесные границы зерен [17]. Эти границы, по мнению многих авторов, ответственны за аномальные явления проскальзывания, диффузии, взаимодействия с решеточными дефектами и, как следствие, могут отвечать за высокие значения прочности и пластичности.

Хотелось бы особо остановиться на результатах несправедливо забытой и редко цитируемой работы В. А. Лихачева с сотрудниками [18], в которой подвергали МПД медную проволоку ($\epsilon = 1,6$

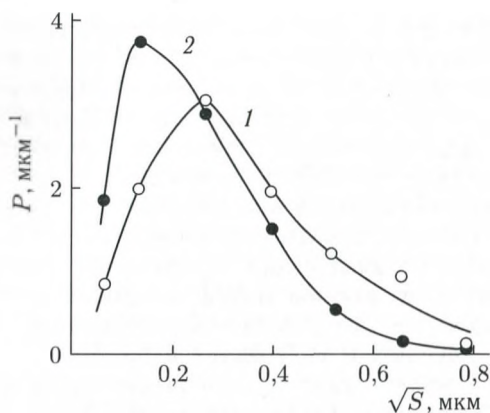


Рис. 4.5. Плотность вероятности P появления фрагментов размером $S^{1/2}$ для гладких (1) и надрезанных образцов непосредственно в устье трещины (2); 1 — $e = 1,6$; 2 — $e = 3,7$ (В. А. Лихачев и др.)

и 3,7). Авторы наблюдали цикличность в изменении структуры по мере увеличения деформации: фрагментированная структура ($d = 0,2$ мкм) \Rightarrow рекристаллизованная структура \Rightarrow фрагментированная структура ($d = 0,1$ мкм), где d — средний размер фрагментов. Интересно отметить, что фрагментированная структура «второго поколения» в два раза дисперснее структуры «первого поколения» (рис. 4.5). В принципе, это предполагает достижение наноструктурного состояния в третьем и более дальних циклах.

К настоящему времени имеются лишь отдельные серьезные попытки описать явления, протекающие при больших деформациях, которые находятся лишь «на пороге» МПД. Авторы вышеупомянутых работ анализировали закономерности пластической деформации при $e \leq 1,5-2,0$, а исследователи, проводившие эксперименты в области МПД ($e \geq 1,0-1,5$) ограничивались описательным анализом конечных структур, не обсуждая, по какому собственно механизму реализуются гигантские пластические деформации. В определенной степени исключением можно считать лишь работу [18].

4.1.3. Энергетические принципы механического воздействия на твердое тело. Полноценная теория МПД должна, с нашей точки зрения, быть способной однозначно ответить на следующие вопросы.

- Какие структурные и фазовые превращения протекают в процессе МПД?

- Каковы предпосылки реализации МПД по тому или иному сценарию?

- Каковы условия образования при МПД истинного наноструктурного состояния с размером кристаллитов менее 100 нм, разделенных высокоугловыми границами или иной фазой [19]?

• Какими отличительными структурными признаками обладает процесс МПД; в чем различие между МПД и «обычной» пластической деформацией?

• Чем определяется граничное значение величины деформации, начиная с которой мы можем говорить о том, что находимся в области МПД?

Рассмотрим вначале энергетические аспекты поведения твердого тела под нагрузкой (рис. 4.6) [20]. При механическом воздействии на твердое тело конечных размеров мы «закачиваем» в него определенную упругую энергию. Очевидным «каналом диссипации» этой энергии является пластическая деформация. При исчерпании его может быть реализован другой канал — механическое разрушение. Однако при значительных величинах упругой энергии пластическая деформация может в принципе инициировать дополнительные «каналы диссипации»: динамическую рекристаллизацию, фазовые превращения и выделение тепловой энергии. В случае МПД, когда велика компонента напряжений всестороннего сжатия, образование и рост раскалывающих трещин частично или полностью подавляется и, следовательно, существенно затрудняется реализация процесса разрушения. Иными словами, используя РКУП, КДКБ или аналогичные схемы нагружения, мы заставляем твердое тело деформироваться, не разрушаясь. Если концепция В. В. Рыбина [13] верна, то пластическая деформация эффективна до определенного предела, соответствующего формированию критической дефектной структуры, а затем основными каналами диссипации должны стать другие физические процессы: динамическая рекристаллизация, фазовые превращения и/или выделение тепла. В работе [21] было предложено три возможных сценария развития дальнейших событий (рис. 4.7). В случае, когда в материале облегчены процессы дислокационных (дисклинационных) перестроек (например, в чистых металлах), вслед за пластической деформацией осуществляется низкотемпературная динамическая рекристаллизация (верхняя ветвь на рис. 4.7). Локальные области структуры «очищаются» от дефектов, и в новых рекристаллизованных зернах снова начинается про-



Рис. 4.6. Возможные каналы диссипации упругой энергии при механическом воздействии на твердое тело

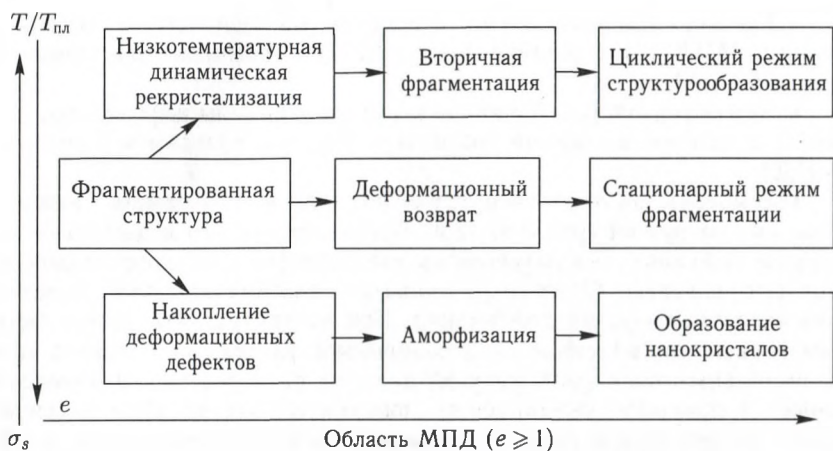


Рис. 4.7. Основные сценарии развития структурных процессов при МПД

процесс пластического течения с помощью дислокационных и дисклинационных мод. В этом случае динамическая рекристаллизация выступает в качестве мощного дополнительного канала диссипации упругой энергии. В том случае, когда подвижность носителей пластической деформации относительно низка (например, в твердых растворах или интерметаллидах), мощным дополнительным каналом диссипации упругой энергии служит фазовый переход (нижняя ветвь на рис. 4.7). Чаще всего, это переход «кристалл \Rightarrow аморфное состояние». В результате пластическое течение локализуется в аморфной матрице без эффектов деформационного упрочнения и накопления больших внутренних напряжений. Существует, по-видимому, промежуточный случай (средняя ветвь на рис. 4.7), когда дополнительным каналом диссипации могут служить дисклинационные перестройки, что приводит к наблюдаемой в некоторых экспериментах стабилизации фрагментированной структуры по мере развития МПД.

Очевидно, переход от одного сценария структурных перестроек к другому зависит также от параметра $(T_{мпд}/T_{пл})$, где $T_{мпд}$ — температура МПД с учетом возможного эффекта выделения тепла и $T_{пл}$ — температура плавления.

4.1.4. Низкотемпературная динамическая рекристаллизация.

Предлагая первый сценарий структурных изменений при МПД, мы тем самым *a priori* констатировали, что процесс рекристаллизации в ходе ИПД может быть реализован даже при комнатной температуре. Поскольку процесс рекристаллизации (в том числе и динамической) является сугубо диффузионным [22], мы тем самым предположили, что процессы диффузии и самодиффузии атомов замещения, необходимые для образования зародышей рекристаллизации и их последующего роста, могут быть успешно реализованы в железе, никеле, алюминии,

титане и других металлах, а также сплавах на их основе, для которых проводились МПД-эксперименты. На первый взгляд, подобное утверждение выглядит некорректным. Приведем, однако, ряд соображений, подтверждающих правоту этой гипотезы.

1. Известно [22], что температура начала динамической рекристаллизации зависит от степени деформации при заданной температуре. Чем выше степень деформации, тем при более низкой температуре деформации начинается рекристаллизация (рис. 4.8). В области холодной деформации эта зависимость также реализуется, и нет никаких физических ограничений на то, чтобы распространить ее и на область комнатной и близких к ней температур. В этом случае динамической рекристаллизации должны соответствовать очень высокие степени деформации, а именно о таких деформациях (МПД) мы и ведем речь.

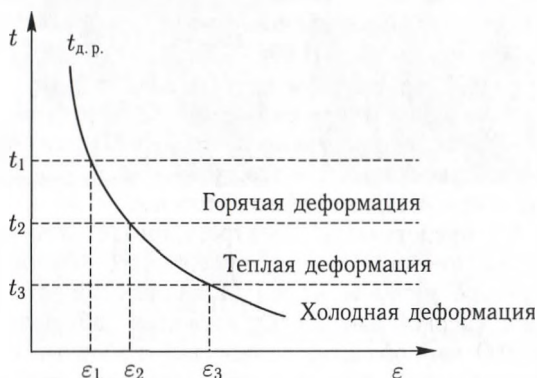


Рис. 4.8. Зависимость степени деформации для начала динамической рекристаллизации от температуры; $t_{д.р.}$ — температура начала динамической рекристаллизации

2. Многие исследователи, рассматривая возможность протекания тех или иных диффузионных процессов в условиях МПД, не учитывают существенного влияния на диффузионные потоки внутренних напряжений. Вместе с тем, термин «диффузия под напряжением» давно и хорошо известен [23]. Поскольку процессам пластической деформации свойственна неоднородность, заметную роль приобретают градиенты упругих напряжений, в особой степени проявляющиеся при МПД. Возникающий как следствие этого градиент химического потенциала в соответствии с известным вторым постулатом Онзагера [24] должен приводить к возникновению диффузионных потоков. Вполне возможно, что диффузионные процессы еще более ускоряются за счет колоссального пересыщения материала, подвергнутого МПД, точечными дефектами [16]. Дополнительный вклад в ускорение диффузии может быть связан также с динамическим захватом атомов ансамблями индивидуально и коллективно движущихся дислокаций и дисклинаций.

3. Существует множество примеров, когда действующие напряжения смещают реализацию физических процессов в область более низких температур. В разд. 3.3 предыдущей главы был подробно рассмотрен механизм пластической деформации нанокристаллов за счет низкотемпературного зернограничного микропроскальзывания как способ пластического течения нанокристаллов при комнатных температурах. Зернограничное проскальзывание, как известно, является процессом, контролируемым диффузией, и в обычных условиях наблюдается при высоких температурах. Тем не менее, эксперименты по компьютерному моделированию показали возможность проскальзывания по границам зерен при комнатной температуре в условиях существования больших деформирующих напряжений [25, 26].

Как показано в обзоре [27], после МПД чистой меди в ней фиксируются существенно более низкие, чем в обычном материале, значения энергии активации ряда диффузионных процессов. Для зернограничной диффузии — 0,64–0,69 эВ/ат., для ползучести по механизму Кобле — 0,72 эВ/ат., для процесса роста зерен — 0,7 эВ/ат. Общая тенденция к заметному снижению температуры, при которой могут реализоваться диффузионные процессы, в условиях очень больших пластических деформаций четко проявляется, как будет показано в дальнейшем, и при МПД аморфных сплавов.

4. На рис. 4.9 представлены электронномикроскопические изображения структуры чистого железа, прошедшего обработку при комнатной температуре методом КДКБ (4 полных оборота, $e = 5,6$). На фоне матрицы с высокой плотностью дефектов наблюдаются малые по размеру (100–200 нм) области, полностью свободные от дислокаций и представляющие собой, судя по всему, зародыши рекристаллизации. Получение подобных снимков, безусловно, редкая удача, поскольку процесс МПД был остановлен как раз в тот момент, когда зародыши рекристаллизации только появились и не успели вырасти и/или «обзавестись» дислокациями в результате непрекращающегося процесса МПД. Проведенные исследования показали [28], что переход от чистого металла к твердому раствору на его основе затрудняет динамическую рекристаллизацию. Аналогичным образом влияет мартенситное превращение, инициированное деформацией. Оно же ведет к заметному диспергированию структуры, переводя ее в нанокристаллическое состояние (рис. 4.9, в).

Механизмы формирования зародыша рекристаллизации и его последующего роста в процессе МПД могут совпадать с теми механизмами, которые уже известны для «обычной» динамической рекристаллизации при высоких температурах, но могут оказаться существенно иными, возможными только при низких температурах в условиях МПД.

5. В работе [18] убедительно продемонстрировано явление динамической рекристаллизации в процессе МПД чистой меди при комнатной температуре. Хотя авторы работы создавали условия для МПД весьма

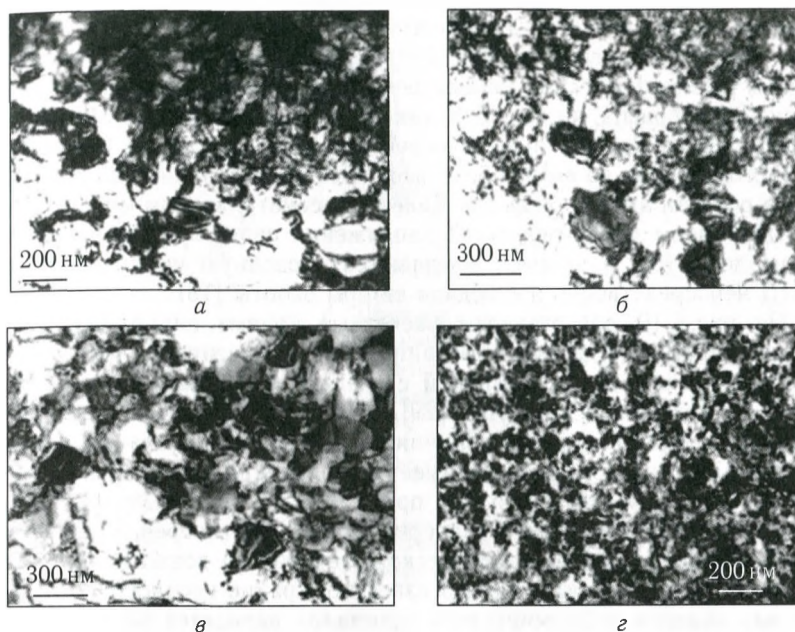


Рис. 4.9. Электронномикроскопические изображения ранних стадий динамической рекристаллизации в чистом железе (*а–в*) и наночастиц мартенсита деформации в сплаве Fe–32%Ni (*г*) после четырех полных оборотов при комнатной температуре методом КДКБ. Светлые поля

оригинальным способом (локальной деформацией в зоне растущей трещины), это несколько не снижает значимости их результата, тем более что ими же было обнаружено явление вторичной фрагментации.

Таким образом, можно считать вполне экспериментально установленным и теоретически обоснованным тот факт, что в процессе МПД чистых металлов (Fe, Al, Cu и др.) и твердых растворов на их основе наблюдается процесс динамической рекристаллизации, который является мощным дополнительным каналом диссипации упругой энергии, вводимой в твердое тело в процессе МПД.

4.1.5. Принцип цикличности при МПД. Классические представления о пластической деформации основываются на том, что при увеличении степени деформации происходит накопление дислокационных дефектов. Чем выше степень пластической деформации, тем больше дефектов должен содержать деформируемый кристалл. Первое исключение из этого правила возникло при осуществлении больших пластических деформаций с активным участием дисклинационных мод: фрагменты имели тонкие границы и были практически полностью свободны от дислокаций. Однако при переходе в область МПД, как мы видели, происходят кардинальные структурные перестройки за счет

дополнительных каналов диссипации упругой энергии. О скачкообразном изменении структуры и свойств при переходе к МПД сообщали авторы работы [14]. Если рассмотреть конкретный микрообъем деформируемого образца, то вслед за динамической рекристаллизацией или аморфизацией процесс пластической деформации как бы начинается «с чистого листа» во вновь образовавшемся рекристаллизованном зерне или в области аморфной фазы. Далее в рассматриваемом микрообъеме под действием деформирующих напряжений снова происходит накопление дефектов, и процесс повторяется. Подобную цикличность при МПД непосредственно наблюдали авторы работы [18].

На рис. 4.10 представлены расчетные кривые пластического течения, учитывающие существование канала диссипации и полученные для материалов с различной степенью подвижности дислокаций и при различных температурах [29]. Видно, что при низких значениях барьера Пайерлса σ_s и при наличии эффективного канала диссипации кривая пластического течения имеет циклический характер с «длиной волны» $\Delta\epsilon$. Тот факт, что мы практически никогда не фиксируем подобных кривых течения в эксперименте, не противоречит подобному рассмотрению. Процесс пластического течения на всех этапах своего развития протекает, как хорошо известно, крайне неоднородно, и различные области деформируемого кристалла находятся на различных этапах своей эволюции.

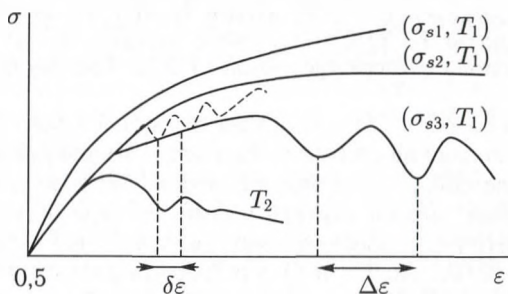


Рис. 4.10. Возможные виды кривых деформации в области МПД для материалов с различным барьером Пайерлса $\sigma_{s1} > \sigma_{s2} > \sigma_{s3}$ и при температурах $T_2 \gg T_1 = 300$ К

Наиболее эффектно цикличность перехода «кристалл–аморфное состояние» наблюдалась при осуществлении весьма близких с МПД процессов механоактивации [30] (рис. 4.11). По мере обработки порошка интерметаллида $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ в шаровой мельнице при продолжительности обработки до 720 кс рентгенографически наблюдались циклические фазовые переходы $\text{ОЦК-Co}_{75}\text{Ti}_{25} \rightarrow \text{аморфное состояние} \rightarrow \text{ОЦК-Co}_{75}\text{Ti}_{25} \rightarrow \text{аморфное состояние} \rightarrow \text{ОЦК-Co}_{75}\text{Ti}_{25} \rightarrow \text{аморфное состояние}$ и т. д.

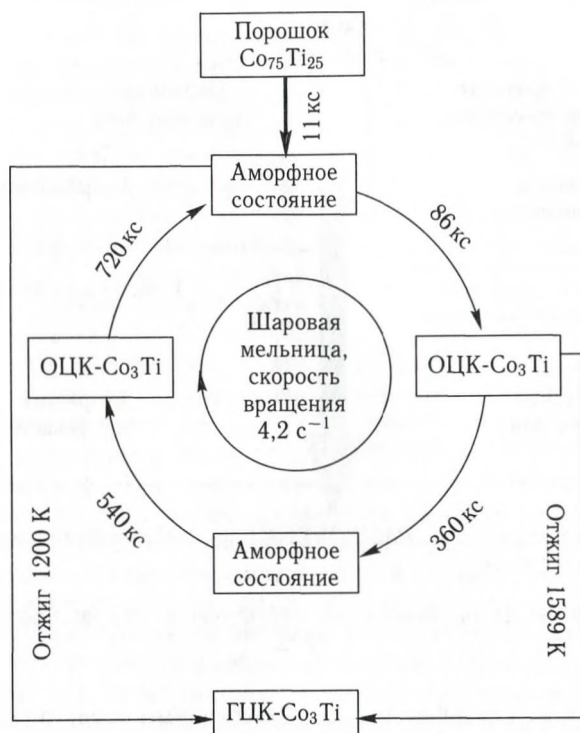


Рис. 4.11. Циклический характер фазовых переходов аморфное состояние \rightarrow ОЦК-кристаллы при механоактивации сплава Co_3Ti

На рис. 4.12 показана обобщающая все вышесказанное принципиальная схема протекания структурных процессов, демонстрирующая принцип цикличности при МПД [8]. Процесс разрушения скомпенсирован напряжениями всестороннего сжатия и выведен из рассмотрения. Две ветви структурных превращений при МПД соответствуют протеканию либо динамической рекристаллизации, либо аморфизации сплавов. Схема носит, очевидно, упрощенный характер и не учитывает ряда дополнительных условий, которые могут усложнять общую картину. Но принцип цикличности носит, на наш взгляд, основополагающий характер при рассмотрении МПД.

Мы можем теперь дать исчерпывающие ответы на все вопросы, поставленные в начале разд. 4.1 [31].

- В процессе МПД обязательно должны быть эффективно реализованы дополнительные (помимо пластической деформации) каналы диссипации упругой энергии. Структурные изменения при МПД характеризуются определенной цикличностью.

- Конкретный маршрут структурных перестроек при МПД определяется рядом факторов: температурой, величиной барьера Пайерлса

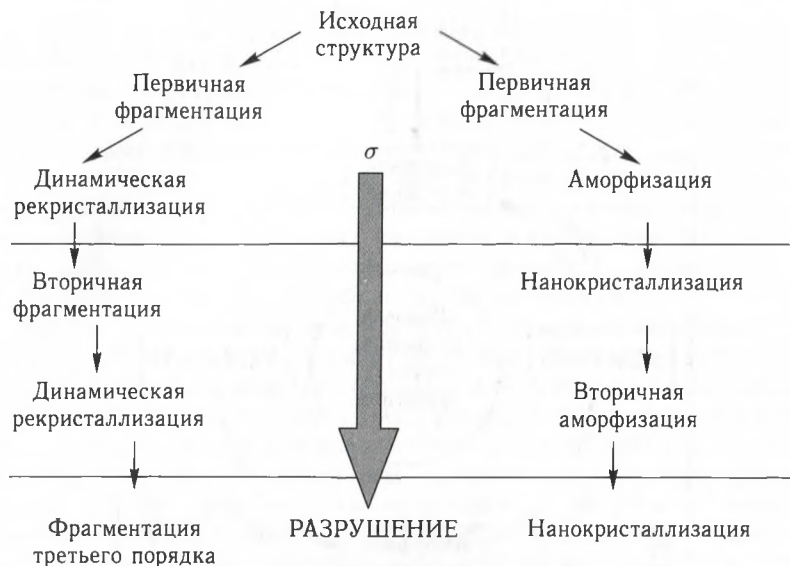


Рис. 4.12. Общая схема возможных структурных превращений в процессе МПД

дислокаций и их способностью к диффузионным перестройкам, разностью свободных энергий кристаллического и аморфного состояний.

• Протекание МПД вовсе не гарантирует образования нанокристаллического состояния с размером кристаллитов менее 100 нм, разделенных высокоугловыми или межфазными границами. Например, в чистых металлах с высокой дислокационной подвижностью это практически исключено. Важным фактором образования наноструктур при МПД является протекание фазовых превращений мартенситного и диффузионного типа, а также переход в аморфное состояние. Стимулируя фазовые превращения путем варьирования температуры и химического состава материалов, мы в состоянии получать наноструктуры различного типа.

• Отличительным признаком МПД является существование дополнительных эффективных каналов диссипации упругой энергии. Таких каналов, по нашему мнению, четыре (если исключить процессы механического разрушения): динамическая рекристаллизация, дисклинационные перестройки, фазовые превращения (включая переход в аморфное состояние) и выделение скрытой теплоты деформационного происхождения. При обычных (макропластических) деформациях происходит накопление упругой энергии, и лишь на стадии МПД включаются мощные диссипативные процессы.

• Можно весьма точно определить граничную деформационную область, где макропластическая деформация переходит в мегапласти-

ческую. На рис. 4.13 представлена слегка модернизированная зависимость температуры начала динамической рекристаллизации от величины деформации при заданной температуре, приведенная на рис. 4.8 [8]. Предположим, что мы проводим деформацию при комнатной температуре (в принципе, она может быть любой, удовлетворяющей соотношению $T_d/T_{пл} < 0,4$). При степенях деформации ниже граничного значения $\epsilon_{гр}$ динамическая рекристаллизация не происходит и мы находимся в области макродеформации. При значениях

$\epsilon > \epsilon_{гр}$ процесс пластической деформации начинает включать в себя динамическую рекристаллизацию и мы переходим в область МПД. Таким образом, граница реализации МПД в случае действия одного из мощных каналов диссипации четко определена. В случае другого канала (аморфизации) признаком перехода в область МПД может служить появление в структуре микрообластей аморфной фазы. Если действуют одновременно оба вышеупомянутых канала диссипации (относительно редкий случай), то граничное значение деформации соответствует меньшему из них.

Попытаемся теперь дать строгое определение МПД.

Мегапластическая (интенсивная) деформация — это процесс пластического течения при температуре $T_d < 0,4 T_{пл}$, удовлетворяющий двум следующим условиям.

1. В схеме напряженного состояния деформируемого твердого тела имеется существенная компонента напряжений всестороннего сжатия, предотвращающая механическое разрушение.

2. Величина пластической деформации столь велика, что пластическое течение сопровождается циклическими процессами динамической рекристаллизации и/или аморфизации структуры, которые протекают при тех же температурах с учетом эффектов выделения скрытого тепла.

В заключение этого раздела несколько коротких замечаний [31].

1. В рамках рассматриваемой модели МПД нет необходимости привлекать представления об «особых» сильно неравновесных границах зерен. Хотя, безусловно, границы, сформировавшиеся при динамической рекристаллизации, далеки от совершенства, но должны обладать теми же свойствами, что и любые другие границы зерен.

2. Деформационное поведение материала в условиях МПД по своей природе очень близко к поведению материала при сверхпластичности. Подобная аналогия может оказаться продуктивной для выяснения природы сверхпластичности.



Рис. 4.13. Схема, поясняющая нахождение граничной области деформаций, разделяющей макроскопическую и мегаскопическую деформации

3. МПД — это явление, протекающее только на поздних стадиях деформации; для его реализации можно использовать любую схему напряженного состояния (например, обычную прокатку) при условии создания высоких гидростатических напряжений.

4.2. Явление нанокристаллизации в аморфных сплавах, подвергнутых МПД

Дополнительным каналом диссипации в интерметаллидах в других материалах с низкой подвижностью дислокаций может стать аморфизация. Наиболее типичный пример — никелид титана, для которого переход в аморфное состояние зафиксирован после КДКБ [11] и после холодной прокатки [32]. В наибольшей степени переход в аморфное состояние при МПД выражен у тех сплавов, которые склонны к аморфизации при сверхскоростной закалке из расплава. По-видимому, кристалл, содержащий очень высокую концентрацию линейных и точечных дефектов, оказывается термодинамически неустойчивым к переходу в аморфное состояние, особенно если разность между свободными энергиями кристаллического и аморфного состояний невелика.

Что же будет происходить, если деформировать в условиях МПД аморфное состояние, полученное, например, закалкой из расплава или каким либо иным способом? Исходя из вышесказанного, аморфное состояние должно оставаться аморфным. Однако, как выяснилось [33–35], при деформации с помощью КДКБ происходит нанокристаллизация: наблюдаются гомогенно или гетерогенно расположенные в аморфной матрице нанокристаллы размером около 10–20 нм.

4.2.1. Аморфные сплавы типа металл–металлоид. *Структура и механические свойства.* Появление при комнатной температуре нанокристаллов размером до 20 нм, однородно распределенных по всему объему аморфной матрицы, трудно объяснить в рамках классических представлений о термически активируемой природе процессов кристаллизации. В работе [36] была предпринята попытка детально проанализировать особенности структуры и свойств при воздействии МПД на ряд аморфных сплавов типа металл–металлоид. В основном исследовался сплав $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$, полученный закалкой из расплава. Но кроме того, в работе [36] изучались сплавы $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ («Файнмет»), $\text{Fe}_{57,5}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17,5}$, $\text{Fe}_{49,5}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17,5}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$. На рис. 4.14 представлены рентгенограммы аморфного сплава Ni–Fe–Co–Si–B в исходном состоянии (а), после $N = 4$ при 293 К и 77 К (б) и после $N = 8$ при тех же температурах деформации (в) (N — число полных оборотов в камере Бриджмена). Видно, что после МПД в сплаве начались процессы кристаллизации, выраженные гораздо более заметно после деформации при комнатной температуре. Специальная компьютерная программа [6] позволила определить объемную долю и размер кристаллической фазы в случае рентгенограмм, показанных на рис. 4.14.

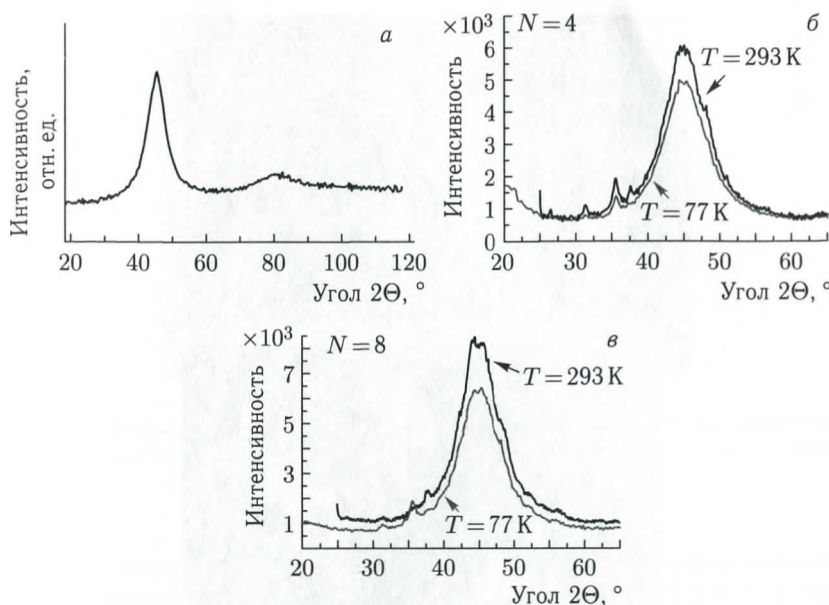


Рис. 4.14. Рентгенограммы аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ в исходном состоянии после закалки из расплава (а), после $N = 4$ при 293 К и 77 К (б) и после $N = 8$ при тех же температурах деформации (в)

Так, например, для $N = 4$ и $T = 293$ К доля кристаллической фазы α и средний размер кристаллитов d составляют 8 % и 3 нм соответственно. Интересно отметить, что значения этих же параметров практически полностью соответствуют тем, которые наблюдаются после $N = 8$, но при $T = 77$ К ($\alpha = 6\%$ и $r = 2$ нм). Электронномикроскопические наблюдения (рис. 4.15) качественно и количественно подтвердили эти результаты.

На рис. 4.16 показано изменение микротвердости HV аморфного и частично кристаллизованного сплава (предварительный отжиг аморфного состояния при температуре выше $T_{\text{кр}}$ в зависимости от деформации N в камере Бриджмена при различных температурах. Обращает на себя внимание заметное различие характера кривых в исходно аморфном и исходно частично кристаллическом состояниях. В первом случае наблюдается значительное снижение HV на начальных стадиях МПД ($N = 0,5$) и последующий монотонный рост, причем как эффект падения, так и эффект последующего роста в существенно большей степени выражен при $T = 293$ К ($-2,8$ и $+2,1$ ГПа при 293 К и $-0,8$ ГПа и $+1,1$ ГПа при 77 К). Что же касается исходно частично кристаллического сплава, то его значение HV оказалось на 0,75 ГПа выше, чем у исходно аморфного, но затем после МПД наблюдалось сначала заметное, а затем слабое снижение HV без каких-либо экс-

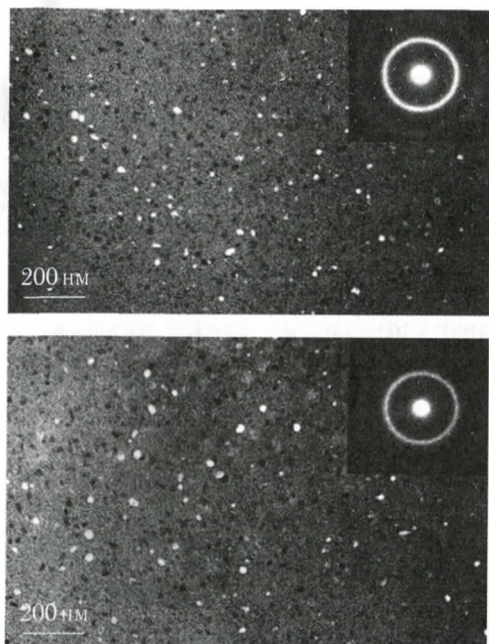


Рис. 4.15. Темнопольные изображения аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ после $N = 4$ при 293 К (а) и после $N = 8$ при 77 К (б)

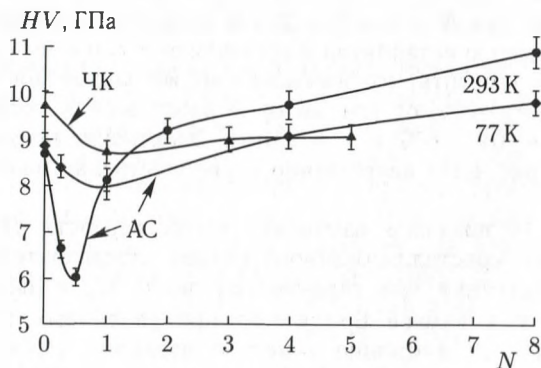


Рис. 4.16. Изменение микротвердости HV аморфного (АС) и частично кристаллизованного (ЧК) сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ в зависимости от значения N после МПД при температурах 293 и 77 К

тремальных проявлений до значения, практически совпадающего с HV для аморфного недеформированного состояния.

В области резкого падения HV наблюдается неомогенная пластическая деформация с образованием грубых полос сдвига, что прису-

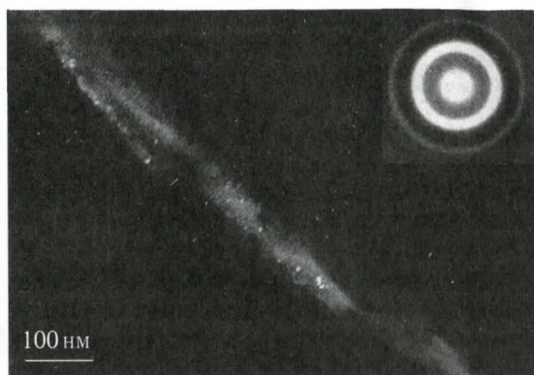


Рис. 4.17. Электронномикроскопическое изображение кристаллизовавшейся локальной полосы сдвига в аморфном сплаве $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ после МПД ($N = 0,5$; $T = 293 \text{ K}$)

ще всем аморфным сплавам при температурах, существенно меньших точки перехода в кристаллическое состояние [37]. Локальные полосы сдвига удается наблюдать методом просвечивающей электронной микроскопии на испытанных деформацию образцах за счет того, что на них наблюдаются эффекты кристаллизации (рис. 4.17). В противном случае контраст на электронномикроскопическом изображении может иметь только абсорбционную природу; и необходимо сначала приготовить образец для электронномикроскопических исследований, а уже затем проводить его деформацию [37] (см. разд. 3.4.6). Проведенные теоретические оценки показывают, что локальное повышение температуры в полосах сдвига может достигать 500°C [9]. В этом случае локальная температура в зоне пластического сдвига может превышать температуру кристаллизации аморфного сплава (в нашем случае 410°C) и приводить к образованию первичной ГЦК-фазы в полосах сдвига.

На более поздних стадиях МПД ($N \geq 1,0$) картина деформации кардинально меняется. Полосы сдвига не наблюдаются. Вместо этого мы наблюдаем наночастицы кристаллической фазы размером до 10 нм, гомогенно расположенные по всему объему образца (рис. 4.15). Можно констатировать, что процесс пластической деформации аморфного сплава перестал быть сильно локализованным, негомогенным и, по всей видимости, трансформировался в «квазигомогенный». Такой характер пластического течения присущ аморфным сплавам при очень высоких температурах, близких к точке стеклования в условиях резкого снижения динамической вязкости металлического стекла [37]. В данном случае достичь подобного «размягченного» состояния при комнатной температуре, а тем более при 77 K вряд ли возможно. Мы, по-видимому, столкнулись с проявлением принципиально нового

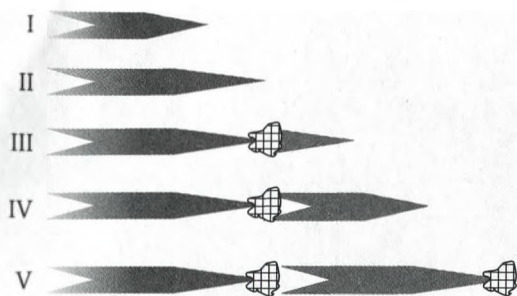


Рис. 4.18. Механизм «самоблокировки» полосы сдвига, распространяющейся в аморфной матрице

структурного механизма пластической деформации аморфных сплавов, который проявляется только в условиях МПД.

Одним из возможных объяснений такого развития событий является следующее (рис. 4.18). По мере распространения полосы сдвига в аморфной матрице в процессе МПД ее температура постоянно повышается, при этом температура на ее фронте всегда является максимальной. Наступает такая фаза распространения полосы, когда локальная температура на фронте достигает температуры кристаллизации (II на рис. 4.18), и на фронте растущей полосы возникает нанокристалл, резко тормозящий зону пластического течения, поскольку образовавшийся кристалл имеет наноразмеры и не способен к дислокационному пластическому течению. Возможно два варианта дальнейшего развития событий. Во-первых, под действием полосы сдвига нанокристалл будет аккумулировать высокий уровень упругих напряжений, в результате чего в аморфной матрице будет зарождаться новая полоса сдвига по механизму упругой аккомодации (III на рис. 4.18). В этом случае процесс пластического течения будет проходить по эстафетному механизму, порождая в полосе сдвига образование нанокристаллов, эквидистантно расположенных по траектории движения полосы сдвига в аморфной матрице. Доказательством этому служит электронномикроскопический снимок на рис. 4.19, где действительно видны цепочки эквидистантно расположенных нанокристаллов, возникшие в результате МПД. Во-вторых, возможен процесс ветвления полос сдвига, заторможенных из-за фронтального образования нанокристаллов. Этот процесс, чем-то напоминающий размножение дислокаций на неперерезаемых частицах, схематично показан на рис. 4.20. В результате подобного «самоторможения» полос сдвига на фронтально расположенных нанокристаллах происходит делокализация неомогенного пластического течения на более поздних стадиях МПД. Наблюдаемый эффект перехода к гомогенной нанокристаллизации на полосах сдвига означает, что пластическое течение характеризуется высокой объемной плотностью полос сдвига и, как следствие, гомогенным характером выделения нанокристаллов в более «тонких» полосах сдвига.

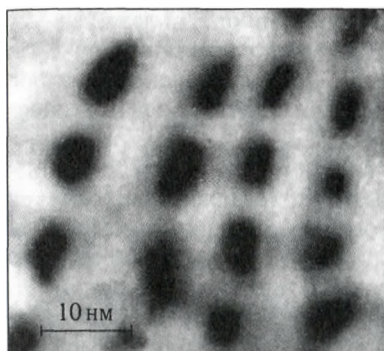


Рис. 4.19. Цепочки эквидистантных нанокристаллов, возникших при МПД аморфного сплава Fe-Ni-B. Просвечивающая электронная микроскопия

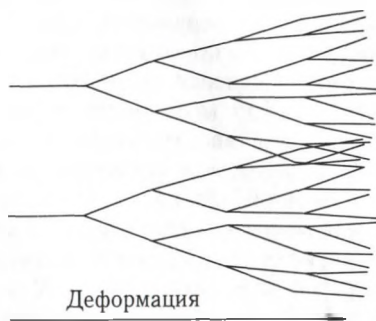


Рис. 4.20. Механизм размножения полос сдвига, взаимодействующих с фронтальными нанокристаллами

Таким образом, нанокристаллизация явилась следствием локального выделения тепла в результате процессов пластической деформации. О термоактивационной природе нанокристаллизации и, следовательно, о ее возникновении в результате локального повышения температуры свидетельствует и тот факт, что структурное состояние и величина микротвердости после $N = 4$ при комнатной температуре точно соответствуют структурному состоянию и величине микротвердости после $N = 8$ при деформации при 77 K [36]. Иными словами, более высокие значения деформации компенсируют дефицит температуры при диффузионных процессах нанокристаллизации.

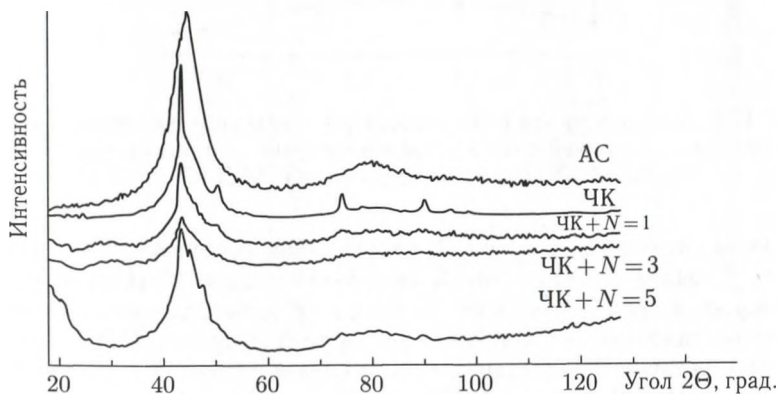


Рис. 4.21. Эволюция рентгенограмм частично кристаллизованного (ЧК) состояния сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ после МПД с различными значениями N ($T = 293 \text{ K}$)

Изучение МПД частично кристаллизованного сплава принесло неожиданные результаты (рис. 4.21). Из представленной серии рентгенограмм легко видеть, что частично кристаллическое состояние, сформировавшееся после отжига аморфного сплава, снова становится аморфным по мере роста деформации до $N = 5$. Электронномикроскопические эксперименты однозначно подтвердили эту тенденцию: происходит резкое снижение размера нанокристаллов при сохранении их объемной плотности. О столь необычной эволюции аморфно-нанокристаллической структуры по мере роста N наглядно свидетельствуют зависимости среднего размера наночастиц и их объемной плотности по мере возрастания N в частично кристаллизованном сплаве (рис. 4.22). При практически неизменном количестве наночастиц в единице объема исчезновение кристаллической фазы происходит за счет заметного уменьшения размера наночастиц. Иными словами, за счет их «растворения» в аморфной матрице. Еще более наглядно эффект «растворения» наночастиц при МПД можно зафиксировать путем сравнения гистограмм распределения наночастиц кристаллической фазы, полученных после различных режимов МПД (рис. 4.23). Видно, что по мере роста N на каждой следующей гистограмме исчезает «хвост», соответствующий самым крупным наночастицам (заштрихованы на гистограммах, приведенных на рис. 4.23).

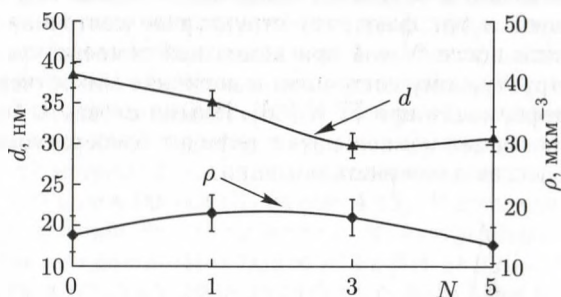


Рис. 4.22. Зависимость среднего размера (d) и объемной плотности (ρ) наночастиц кристаллической фазы в исходном частично кристаллизованном сплаве $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ от значения N при МПД ($T = 293\text{ K}$)

Итак, получены, на первый взгляд, явно противоречивые результаты. С одной стороны, МПД аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ приводит к его частичному переходу в кристаллическое (точнее, нанокристаллическое) состояние. С другой стороны, МПД того же самого частично кристаллизованного сплава приводит к растворению кристаллической фазы, т.е. наблюдается тенденция к возврату к исходному аморфному состоянию. Обнаруженное противоречие является кажущимся и может быть логично объяснено с учетом специфики структурных процессов, протекающих при МПД.

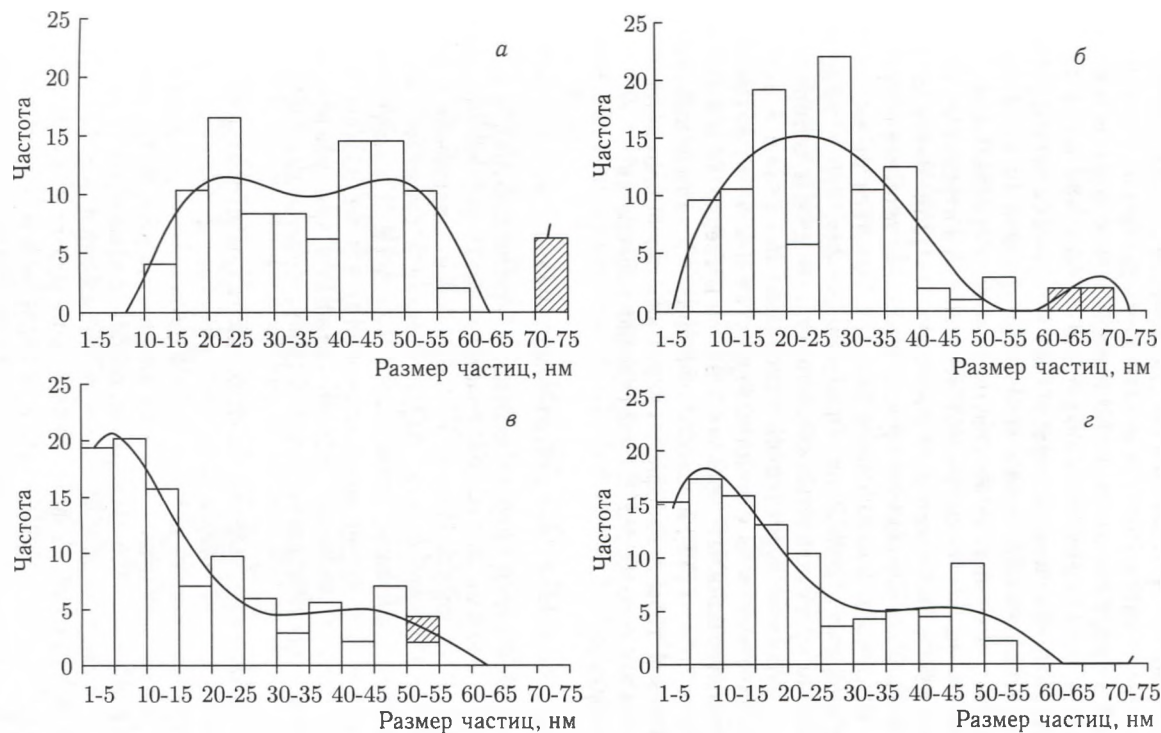


Рис. 4.23. Гистограммы распределения по размерам нанокристаллов, наблюдающихся на различных этапах МПД частично кристаллизованного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$; $N = 0$ (а), 1 (б), 3 (в), 5 (г); заштрихованы размерные фракции, исчезающие по мере роста деформации

В процессе МПД мы вводим в твердое тело значительную упругую энергию. В качестве возможных каналов диссипации в данном случае следует анализировать пластическую деформацию, фазовые превращения и выделение тепла. Причиной кристаллизации служит как локальное повышение температуры, так и наличие существенных локальных напряжений в аморфной матрице. Напряжения стимулируют протекание процессов, зависящих от температуры, причем чем выше напряжения, тем ниже температура протекания термически активируемого процесса кристаллизации. Кроме того, надо принять во внимание то обстоятельство, что энергия активации процесса кристаллизации Q^* меньше обычной за счет существенно большей концентрации в полосах сдвига областей избыточного свободного объема [38]. Наконец, надо учесть еще одну немаловажную деталь: локальная атомная структура аморфной матрицы в полосе сдвига может отличаться от «классической» для аморфного состояния. Вполне возможно, что в аморфной матрице еще до кристаллизации существуют наведенные деформацией области с повышенной корреляцией в расположении атомов — зародыши кристаллической фазы с заметно иной степенью композиционного и топологического ближнего порядка. Об этом косвенно свидетельствуют результаты работы [39], в которой показано, что химический состав кристаллической фазы в аморфном сплаве на основе алюминия после обычного отжига и после МПД существенно отличаются.

Таким образом,

$$Q^* = Q_k - G\tau - \Delta Q_{co} - \Delta Q_{бп}, \quad (4.3)$$

где Q^* — эффективная энергия активации кристаллизации в полосе сдвига, Q_k — энергия активации кристаллизации за счет тепловых флуктуаций, G — модуль сдвига, τ — сдвиговое напряжение в области зоны пластического сдвига, $\Delta Q_{бп}$ — вклад в снижение энергии активации кристаллизации, связанный с наличием ближнего порядка (топологического и/или композиционного) в зоне полосы сдвига и ΔQ_{co} — вклад в снижение энергии активации кристаллизации за счет существенного обогащения полосы сдвига избыточным свободным объемом.

Возникновение кристаллов в полосах сдвига происходит в процессе МПД, а не после ее завершения. Это приводит к тому, что вновь возникающие в аморфной матрице полосы сдвига начинают взаимодействовать с образовавшимися на более ранних стадиях МПД кристаллитами. Как было описано нами ранее, подобное взаимодействие может происходить по нескольким механизмам (торможение полос сдвига на частицах кристаллической фазы, перерезание или огибание полосами сдвига таких частиц, а также эффекты первичной и вторичной аккомодации). В любом случае подобное взаимодействие будет вызывать появление дислокаций в самой кристаллической частице. Наиболее высокая плотность дислокаций будет, очевидно, вблизи межфазной границы, где воздействие полос сдвига будет наиболее эффективно.

Наконец, наступает такой момент, когда плотность дислокаций в приграничной зоне будет крайне высока, и она (или вся кристаллическая частица) спонтанно перейдет в аморфное состояние, поскольку свободная энергия участка сильно дефектного кристалла окажется выше свободной энергии аморфного состояния. Реально это будет восприниматься как «растворение» кристаллов в аморфной матрице под действием активно действующих в аморфной матрице полос сдвига при осуществлении МПД. Именно такой процесс «растворения» наблюдался при МПД частично кристаллизованного аморфного сплава (рис. 4.22 и 4.23). Следует иметь в виду, что деформационное «растворение» кристаллов вряд ли будет реализовываться до конца. Известно [40], что очень малые кристаллические частицы (менее 10 нм) не способны накапливать в себе дефекты дислокационного типа из-за наличия очень больших сил изображения. В нашем случае это означает, что нанокристаллические частицы размером менее 10 нм, расположенные в аморфной матрице, не будут «растворяться» в процессе МПД просто потому, что будут эффективно выталкивать дислокации на межфазную границу и оставаться бездефектными. Иными словами, нанокристаллы размером менее 10–20 нм, возникшие в аморфной матрице, будут структурно стабильными и будут сохраняться на протяжении длительных стадий МПД. На основании этого легко объяснить тот факт, что во всех без исключения исследованиях, где изучался процесс выделения кристаллов при МПД, кристаллы всегда имели размеры менее 20 нм.

Вместе с тем, как показывает эксперимент, возможны случаи, когда баланс между выделением кристаллов на полосах сдвига и последующим деформационным «растворением» может нарушаться. В этом случае при МПД срабатывает принцип цикличности (см. разд. 4.1.5), и структурные состояния с большой и с малой объемной долей нанокристаллов в аморфной матрице периодически сменяют друг друга по мере увеличения деформации.

На рис. 4.16 показано, что на стадии, предшествующей нанокристаллизации ($N = 0,5$), происходит резкое снижение значения HV , наиболее существенное в случае МПД при 293 К. Это означает, что аморфное состояние на начальных стадиях МПД структурно перестраивается таким образом, что в нем облегчаются процессы пластического сдвига. Предварительный отжиг аморфного сплава и его частичная кристаллизация, как мы видим, полностью устраняет этот эффект (см. рис. 4.16). Можно предложить следующую структурную модель рассматриваемого эффекта. В процессе приложения гидростатического давления происходит перераспределение областей свободного объема (возможно, их коалесценция) таким образом, что при приложении умеренного сдвигового напряжения облегчается процесс образования полос сдвига, внутри которых концентрация областей свободного объема должна быть существенно (на несколько порядков) выше, чем в окружающей матрице. Этому способствует локальная атомная

перестройка (изменение топологического и композиционного ближнего порядка) в результате совместного действия гидростатической и сдвиговой компонент напряжений. В результате образуются нанокластеры (ассоциаты) с преобладанием металлического и ковалентного характера межатомного взаимодействия. Очевидно, что в первых процесс пластического сдвига должен быть облегчен. О подобных превращениях в аморфной матрице свидетельствует тот факт, что именно при $N = 0,5$ происходят существенные изменения ширины и положения максимума гало на рентгенограммах. Кроме того, как мы покажем в дальнейшем, в этой области деформаций кардинально меняются магнитные характеристики. Поскольку подобные перестройки носят в определенной степени термоактивационный характер, их влияние при низкотемпературной (77 К) деформации сказывается гораздо меньше (рис. 4.16).

Магнитные свойства. Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе железа и кобальта относятся к классу магнитномягких материалов, заметно превосходящих по своим магнитным характеристикам кристаллические аналоги [41]. Наиболее яркий пример — аморфно-нанокристаллический сплав Fe-Si-B-Nb-Cu («Файнмет»), обладающий в несколько раз более высокой магнитной проницаемостью при обычных и высоких частотах перемагничивания по сравнению с пермаллоем, сендастом, ферритами и другими промышленными кристаллическими магнитномягкими материалами [42] (см. разд. 3.4). Вместе с тем, хорошо известно, что «слабым звеном» магнитномягких аморфных и нанокристаллических сплавов является их низкая намагниченность насыщения, обусловленная необходимостью присутствия в составе высокой концентрации (до 20 ат. %) немагнитных атомов-металлоидов (бор, фосфор, кремний и т. п.).

Пластическая деформация, особенно мегапластическая, представляет собой сложный процесс, который приводит не только к формоизменению деформируемого твердого тела, но и вызывает существенные изменения в структуре и свойствах самого материала [43]. В частности, деформация стимулирует массоперенос и изменение химического состава как на макромасштабном, так и на микромасштабном уровнях [44]. В свою очередь, перераспределение компонентов твердого раствора в процессе пластической деформации может изменить ряд физических свойств материалов и, в частности, их магнитные свойства [45].

В работе [46] было детально рассмотрено влияние МПД в камере Бриджмена и происходящих при этом структурных изменений на магнитные свойства ряда аморфных сплавов типа металл-металлоид, имеющих большое практическое значение. Исследования проводились на пяти аморфных сплавах $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ (сплав 1), $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (сплав «Файнмет»), $\text{Fe}_{57,5}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17,5}$ (сплав 2А), $\text{Fe}_{49,5}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17,5}$ (сплав 2Б) и $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$ (сплав 3). Магнитные свойства определялись с помощью вибрационного магнитометра в постоянном магнитном поле напряженностью до 720 кА/м.

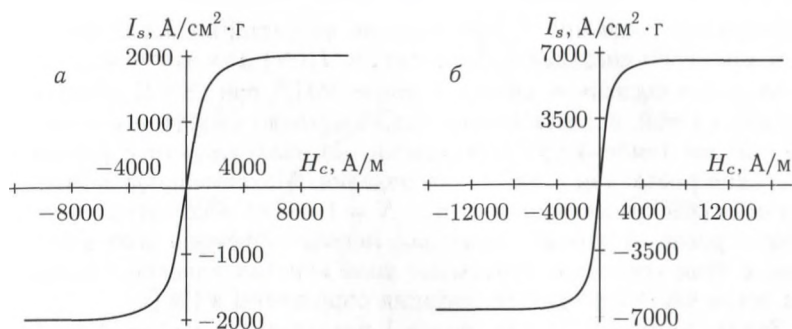


Рис. 4.24. Петли магнитного гистерезиса, полученные для сплава 1 в исходном (после закалки из расплава) (а) и обработанном в камере Бриджмена ($N = 4$, $T = 293$ К) (б) состояниях

На рис. 4.24 в качестве примера представлены типичные петли магнитного гистерезиса, полученные для сплава 1 в исходном (после закалки из расплава) (а) и обработанном в камере Бриджмена (б) состояниях. Магнитные свойства в сплаве 1 анализировались, как и в работе [36], после МПД при 273 К и 77 К, а также в частично кристаллизованном состоянии (отжиг 380 °С, 1 ч) после МПД при 273 К. Зависимость I_s от числа оборотов в камере Бриджмена N для сплава 1 представлена на рис. 4.25. Наблюдается резкое возрастание (примерно в три раза) значения I_s с последующим насыщением по мере роста N после МПД при 77 К и резкий максимум значения I_s при $N = 1$ с последующим снижением до исходного значения после МПД при 293 К. Характерно, что максимальное значение I_s после МПД при 293 К

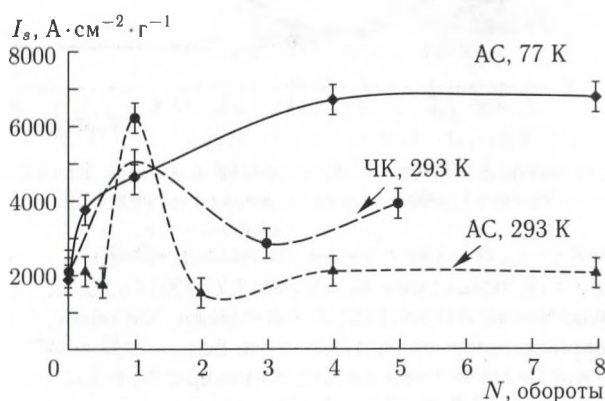


Рис. 4.25. Зависимость I_s от числа оборотов в камере Бриджмена N для сплава 1: АС — исходное аморфное состояние с последующей МПД при 77 К и 293 К, ЧК — исходное частично кристаллизованное состояние с последующим МПД при 293 К

и предельное значение I_s при плавном возрастании после МПД при 77 К примерно совпадают. Зависимость $I_s(N)$ для частично кристаллизованного состояния сплава 1 после МПД при 293 К качественно совпадает с той, которая соответствует исходно аморфному состоянию при той же температуре деформации, но является менее резкой как на стадии роста, так и на стадии падения. Максимальное значение I_s в этом случае также соответствует $N = 1$, но по абсолютной величине меньше ровно настолько, насколько меньше объемная доля аморфной фазы в этом состоянии (объемные доли кристаллической и аморфной фаз после частичной кристаллизации определены в [36]).

Зависимости $H_c(N)$ для сплава 1 представлены на рис. 4.26. Можно отметить, что их характер для исходного состояния (аморфного или аморфно-кристаллического) и для различных температур МПД качественно одинаков: сначала резкое возрастание значения H_c при $N = 0,5$, а затем постепенное снижение до значений, несколько превосходящих исходные. Как и в случае I_s , значение максимума для частично кристаллизованного состояния заметно ниже и оно, кроме того, соответствует $N = 1$.

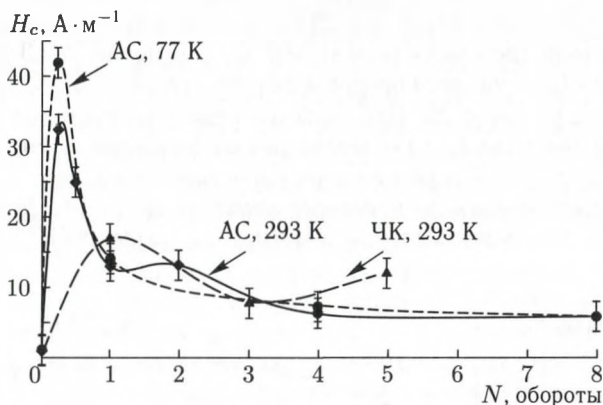


Рис. 4.26. Зависимость H_c от числа оборотов в камере Бриджмена N для сплава 1; обозначения те же, что на рис. 4.25

Зависимости $I_s(N)$ для аморфного сплава «Файнмет» после МПД при 77 К и 273 К представлены на рис. 4.27. Здесь также, как в сплаве 1, наблюдается заметный рост намагниченности по мере увеличения N , но, во-первых, прирост составляет не более 40 % и 30 % и, во-вторых, зависимости имеют четкий максимум при $N = 3$ и при $N = 2$ для МПД при 273 К и 77 К соответственно.

На рис. 4.28 представлены зависимости $I_s(N)$ для сплавов 2А, 2Б и 3 после МПД при 273 К. Их характер для различных составов кардинально отличается. Если в сплаве 2А МПД практически не влияет на намагниченность при всех значениях N , то в сплаве 2Б наблюдается

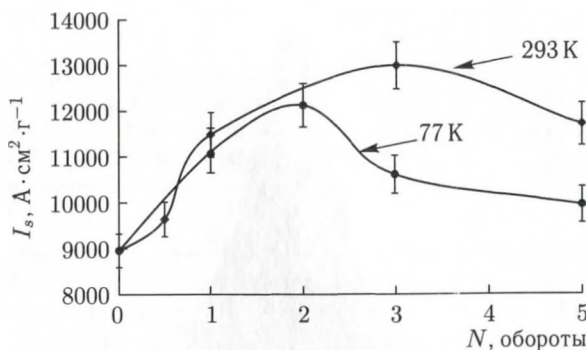


Рис. 4.27. Зависимость I_s от числа оборотов в камере Бриджмена N для сплава 2; МПД при 77 К и 293 К

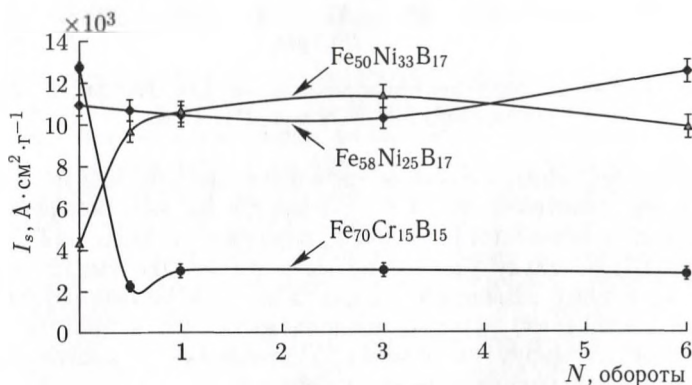


Рис. 4.28. Зависимость I_s от числа оборотов в камере Бриджмена N для сплава 2А, 2Б и 3; МПД при 293 К

существенный скачкообразный рост (на 120 %) при $N = 1$. В сплаве 3, наоборот, при $N = 1$, имеет место резкое падение значения I_s (на 250 %). Характер изменения H_c по мере роста N во всех изученных сплавах практически одинаков и соответствует зависимостям, показанным на рис. 4.26 применительно к сплаву 1.

Структурное состояние сплавов, соответствующих максимальным значениям I_s после МПД, характеризуется наличием на рентгенограммах явной асимметрии профиля интенсивности основного гало, соответствующего аморфному состоянию. При этом как рентгеновские, так и электронномикроскопические исследования не выявляют, за редким исключением, существования в этих состояниях нанокристаллических фаз. Удалось показать (рис. 4.29), что в структурных состояниях, соответствующих заметному увеличению намагниченности насыщения, асимметрия профиля рентгеновских гало обусловлена, скорее всего, наложением двух максимумов, соответствующих различным аморф-

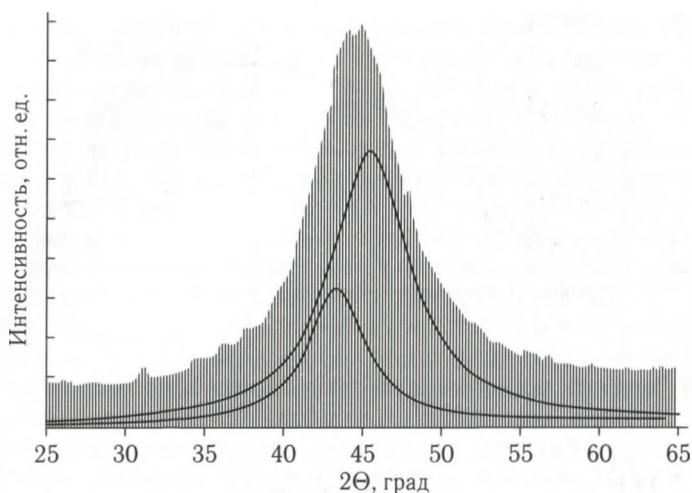


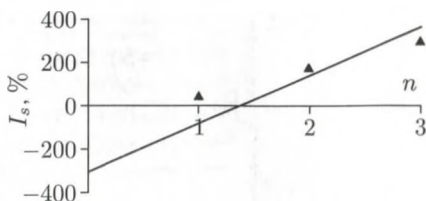
Рис. 4.29. Расчет профиля рентгеновской линии для аморфного сплава 1, прошедшего МПД ($N = 4$, $T = 77$ К)

ным структурам. Иными словами, первоначально однородная аморфная матрица под действием МПД расслаивается на две аморфные фазы с различным химическим составом и, возможно, с различной атомной структурой. Поскольку расслоение матрицы на две аморфные фазы ведет к заметному изменению (возрастанию или убыванию) намагниченности насыщения, разумно предположить, что в процессе МПД в структуре формируются области, обогащенные и, соответственно, обедненные ферромагнитными компонентами.

Наблюдается интересная закономерность: в сплаве 1, где имеется три ферромагнитных компонента (Fe, Ni и Co), максимальный эффект возрастания I_s при МПД-обработке составляет 300%; в сплаве 2Б, где имеется два ферромагнитных компонента (Fe и Ni), — 120%; в сплаве «Файнмет», где имеется один ферромагнитный компонент, — 40% и, наконец, в сплаве 3, где имеется один ферромагнитный (Fe) и один антиферромагнитный (Cr) компонент, вместо прироста наблюдается снижение I_s , достигающее 250%. На рис. 4.30 представлена зависимость наблюдаемого эффекта (ΔI_s) от числа ферромагнитных компонентов в сплаве n . При этом предполагалось, что для сплава $3n = l_F + l_A = 0$, где l_F и l_A — числа соответственно ферромагнитных (Fe) и антиферромагнитных (Cr) компонентов, они условно имеют противоположный знак. Зависимость близка к линейной, хотя ее ясный до конца физический смысл еще предстоит выяснить в процессе дальнейших исследований.

Сопоставление значений (ΔI_s) в сплавах 2А и 2Б позволяет нам высказать предположение о локальном химическом составе аморфной фазы, обогащенной ферромагнитными компонентами в системе

Рис. 4.30. Зависимость эффекта изменения намагниченности насыщения ΔI_s от числа ферромагнитных компонентов n в исследованных аморфных сплавах



Fe-Ni-B. Мы видим (рис. 4.30), что положительный скачок (ΔI_s) в сплаве 2Б приводит после МПД-обработки ($N \geq 1$) к такому же значению намагниченности насыщения, как в сплаве 2А в исходном состоянии. В то же время сплав 2А оказался полностью индифферентным к МПД-обработке. Следовательно, в сплавах этой системы энергетически выгодными оказываются две аморфные фазы, одна из которых, богатая металлическими компонентами, имеет соотношение ферромагнитных атомов Fe : Ni такое же, как в сплаве 1, а именно $57,5 : 25 = 2,3$.

Кратко остановимся на перспективах практического использования полученных результатов. В результате МПД-обработки по оптимальным режимам мы имеем возможность существенно повысить значение намагниченности насыщения — «слабого звена» аморфных и нанокристаллических магнитномягких сплавов — при сохранении очень малых значений коэрцитивной силы. Так, для выпускаемого в промышленных масштабах (в России — свыше нескольких десятков тонн в год) и широко используемого в электронике и приборостроении сплава «Файнмет» мы получили значение (ΔI_s) до 40 %, что в результате позволяет заметно улучшить комплекс магнитных свойств этого сплава после оптимальных режимов термической обработки, включая обработку в магнитном поле. Инновационная привлекательность магнитных сплавов, прошедших МПД-обработку, очень высока. Уступая по отдельным магнитным параметрам сплавам Fe-Co (по параметру I_s) и аморфным сплавам на основе Co (по параметру μ), полученные сплавы превосходят их (включая стандартный «Файнмет») по совокупности обоих параметров. Это дает основания предполагать, что результаты работы [46] могут лечь в основу получения нового класса перспективных магнитномягких материалов.

4.2.2. Аморфные сплавы Ti-Ni-Cu. Мы уже отмечали в разд. 3.2.9, что в последнее время в центре внимания исследователей находятся сплавы на основе никелида титана, обладающего эффектом запоминания формы [47]. Показано, что интерметаллид TiNi в процессе МПД при сдвиге под давлением в камере Бриджмена или при холодной прокатке может частично или полностью перейти в аморфное состояние [48]. В дальнейшем этот эффект, присущий никелиду титана, был неоднократно подтвержден другими исследователями [49, 50]. На рис. 4.31 представлена линейная зависимость объемной

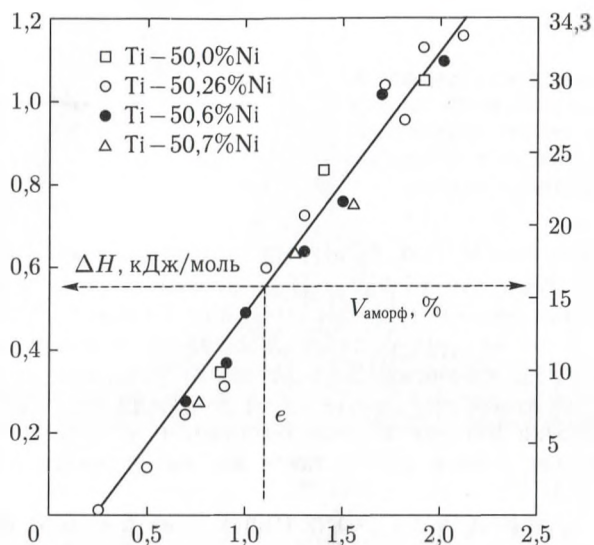


Рис. 4.31. Изменение количества аморфной фазы с увеличением степени деформации при холодной прокатке в сплавах Ti–Ni (С. Д. Прокошкин и др.)

доли аморфной фазы, образующейся в различных сплавах вблизи состава TiNi от степени деформации при холодной прокатке [51].

В то же время, появились работы, в которых сплав на основе никелида титана $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ получали закалкой из расплава в аморфном состоянии, а затем подвергали МПД в камере Бриджмена и наблюдали на определенном этапе деформации переход от аморфной структуры к нанокристаллической [34, 52]. Итак, с одной стороны, МПД ведет к реализации фазового перехода «кристалл → аморфное состояние», а с другой — фазового перехода «аморфное состояние → кристалл (нанокристалл)». Столь очевидное противоречие, которое мы ранее уже обсуждали применительно к аморфным сплавам типа металл–металлоид, заставило авторов работы [53] предпринять детальное и систематическое исследование структурно-фазовых превращений в сплавах на основе никелида титана под действием МПД в камере Бриджмена при варьировании химического состава, исходной структуры, а также температуры и величины МПД. При этом был выбран сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, который до деформации в камере Бриджмена мог находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Последнее удается получить путем вакуумной закалки из расплава методом спиннингования со скоростью 10^6 – 10^7 град/с [54].

Полученные в [53] результаты однозначно свидетельствуют о том, что в результате МПД аморфного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, полученного закалкой из расплава, в нем происходят фазовые превращения различного типа (рис. 4.32).

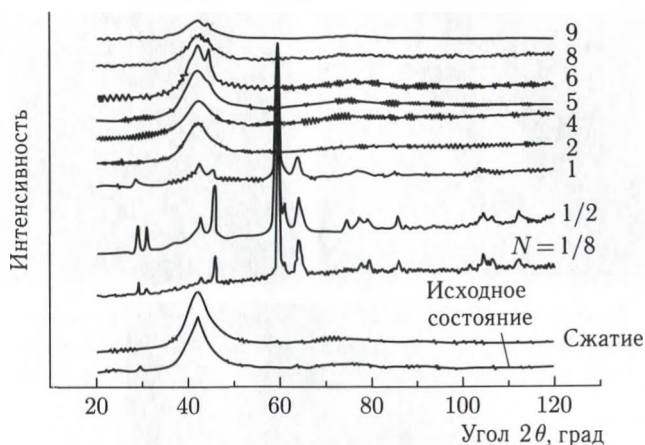


Рис. 4.32. Профили рентгеновских спектров исходного аморфного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, после гидростатического сжатия ($P = 4$) без сдвига и после сдвига под давлением с различным числом оборотов ($N = 1/8, 1/2, 1, 2, 4, 6, 8$)

Приложение только гидростатического давления без сдвиговой деформации уже вызывает появление в аморфной матрице небольшого количества кристаллической фазы типа В19. На начальной стадии МПД ($N = 1/8$) объемная доля кристаллической фазы (типа В19 и типа В2) существенно возрастает (до $\sim 70\%$). Экстремально высокое значение объемной доли кристаллов ($\sim 80\%$) наблюдается после $N = 1/2$, а затем (после $N = 1$) отмечается значительное снижение доли кристаллической фазы ($\sim 30\%$) (рис. 4.33). Эта тенденция к уменьшению доли кристаллической фазы сохраняется по мере роста деформации, и после $N = 2$ кристаллическая фаза в структуре почти полностью от-

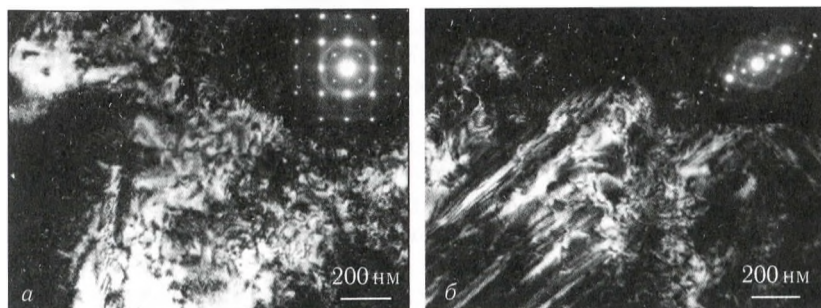


Рис. 4.33. Микроэлектронограммы и темнопольные изображения структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при действии участка основного (первого) дифракционного гало, соответствующие МПД при $N = 2$ (а) и $N = 5$ (б)

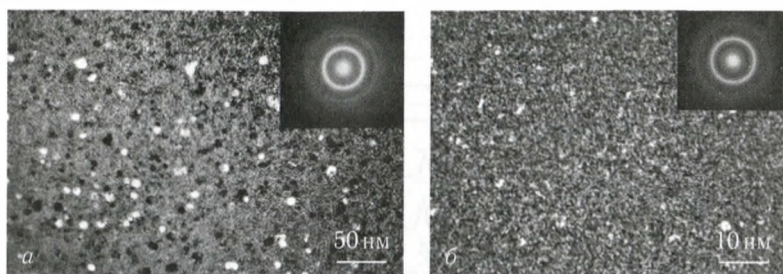


Рис. 4.34. Микроэлектрограммы и темнопольные изображения структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при действии участка основного (первого) дифракционного гало, соответствующие МПД при $N = 2$ (а) и $N = 5$ (б)

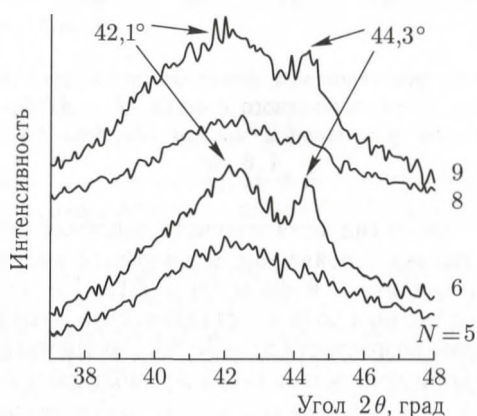


Рис. 4.35. Эволюция основного (первого) гало рентгеноаморфных спектров сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при различных величинах МПД. Количество оборотов в камере Бриджмена указано на рисунке

сутствует (рис. 4.34, а). Такой структуре соответствует рентгеноаморфный спектр, показанный на рис. 4.35. Он типичен для аморфного состояния твердого тела, и только необычный характер некоторых микроэлектрограмм и темнопольная электронная микроскопия высокого разрешения выявляют наличие малой доли нанокристаллической фазы. Деформация при $N = 4$ приводит к полному «растворению» нанокристаллов и к формированию аморфного состояния, которое лишь в некоторых деталях отличается от исходного аморфного состояния, полученного методом закалки из расплава. Дальнейший рост МПД ($N = 5$) снова приводит к появлению в структуре малой доли кристаллической фазы, выявляемой только на электронномикроскопическом уровне (рис. 4.34, б). Но еще большее увеличение деформации ($N = 6$) фиксирует кристаллическую фазу и рентгенографически, и электронномикроскопически (рис. 4.36). Теоретический анализ рентгеновских спектров

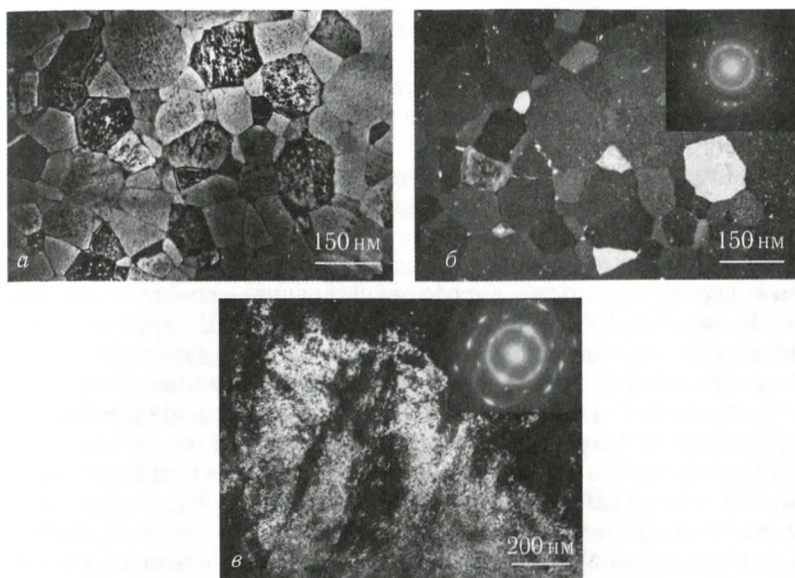


Рис. 4.36. Микроэлектронogramмы и электронномикроскопические изображения структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, соответствующие МПД при $N = 6$; а, в — светлое поле; б — темное поле

с расщепленным гало в совокупности с электронномикроскопическими данными позволяет предполагать, что мы имеем дело с двухфазной аморфно-кристаллической структурой. Дальнейшее увеличение МПД ведет к новому «растворению» кристаллической фазы ($N = 8$) и к ее последующему появлению ($N = 9$). Все вышесказанное наглядно демонстрирует график на рис. 4.37, где приведена зависимость объемной доли кристаллической фазы в исходно аморфном сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ от числа оборотов N в наковальне Бриджмена. Результаты, показанные на графике, получены как методами рентгеноструктурного анализа (существенная объемная доля кристаллической фазы), так и методом просвечивающей электронной микроскопии (незначительная объемная доля).

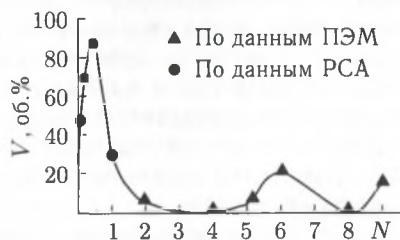


Рис. 4.37. Зависимость объемной доли кристаллической фазы от величины деформации аморфного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$

В исследовании [53] удалось, по-видимому, впервые обнаружить практически три цикла взаимных аморфно-кристаллических фазовых переходов. Ранее аналогичный эффект был обнаружен в процессе экс-

периментов по механоактивации порошка интерметаллида Co_3Ti [12] (см. рис. 4.11). Подобная цикличность, т.е. тенденция к фазовому переходу в кристаллическое состояние исходно аморфной структуры и в дальнейшем, наоборот, существование прямо противоположной тенденции на определенных этапах МПД непротиворечиво объясняет, на наш взгляд, кажущееся противоречие в экспериментальных результатах работ [48–50], с одной стороны, и работ [34, 52], с другой стороны.

Попытаемся выяснить, чем обусловлена подобная цикличность. Фазовый переход «исходно аморфное состояние \rightarrow кристалл (нанокристалл)» связано, очевидно, с двумя причинами. Во-первых, как мы отмечали выше, приложенное гидростатическое давление способно стимулировать фазовый переход, при котором равновесная фаза имеет более низкий удельный объем. Тот факт, что аморфный сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ частично переходит в кристаллическое состояние без сдвиговой деформации, а только за счет приложения гидростатического давления ($P = 4$ ГПа), подтверждает эту гипотезу. Во-вторых, появление дополнительных каналов диссипации упругой энергии, характерное для процессов МПД [8], приводит в условиях сильно локализованного пластического течения в полосах сдвига к локальному выделению тепловой энергии и к соответствующему локальному повышению температуры аморфной матрицы. В этих условиях полосы сдвига, как мы уже писали, способны кристаллизоваться.

После образования кристаллической фазы в процессе МПД она подвергается очень большим пластическим деформациям. Одним из действенных каналов диссипации энергии в условиях низкой подвижности дислокации может служить аморфизация [20]. Подобный фазовый переход (твердофазное плавление) становится возможен прежде всего тогда, когда свободная энергия кристалла, содержащего колоссальную плотность дефектов (вакансий, дислокаций, дисклинаций, границ фрагментов и т. п.) становится выше свободной энергии неупорядоченного состояния системы. При этом отрицательный объемный эффект отходит, по-видимому, на второй план и не является определяющим. Такие переходы экспериментально наблюдались чаще всего в интерметаллидах и, в частности, в никелиде титана [48–50].

Далее по мере развития МПД картина, очевидно, повторяется, но с определенными особенностями, связанными со все возрастающей упругой энергией и большими (гигантскими) внутренними напряжениями. По-видимому, описанная тенденция к циклическим превращениям является общей для поведения металлических материалов, склонных к аморфизации, в ходе высокоэнергетических воздействий, в частности при МПД, осуществляемой различными методами.

Интересно отметить, что аморфизация кристаллической фазы не является единственным дополнительным каналом диссипации упругой энергии в процессе МПД. Как показано в работе [21], эти же функции могут выполнять процессы динамической рекристаллизации,

если подвижность дислокаций окажется достаточно высокой. В нашем случае доминировал процесс аморфизации, но иногда, по-видимому, в условиях локального повышения температуры, можно было наблюдать в структуре и последствия динамической рекристаллизации (рис. 4.34, а).

Важной особенностью процессов, происходящих при МПД, является их неоднородность, присущая любому виду пластической деформации [10]. По этой причине циклические аморфно-кристаллические фазовые переходы «рассогласованы» по объему деформируемого материала и протекают в различных микрообъемах при различных параметрах деформации. Этим можно объяснить то обстоятельство, что мы крайне редко можем зафиксировать состояния с предельным содержанием либо аморфной, либо кристаллической фазы. На любом этапе мегадеформации существуют локальные участки матрицы, которые либо «опережают» соседние области, либо «отстают» от них. Причем, чем выше величина деформации, тем в большей степени проявляется подобный эффект рассогласования. Наконец, мы можем достигнуть определенного динамического равновесия, когда будем лишены возможности фиксировать какие-либо изменения фазового состава в рамках заданного масштаба усреднения.

Представляет несомненный интерес проанализировать особенности деформационной аморфизации и кристаллизации одного и того же материала при варьировании его исходного состояния, что позволило бы создать единую структурную модель циклических фазовых превращений в процессе МПД.

Было проведено исследование структурно-фазовых превращений при варьировании величины МПД с помощью камеры Бриджмена в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, который в отличие от исследований, проведенных в работе [55], находился до начала деформационных экспериментов не в аморфном, а в кристаллическом состоянии.

Полные рентгеновские спектры, соответствующие всем исследованным состояниям, представлены на рис. 4.38. Основные результаты проведенного исследования сводятся к следующему.

1. Исследуемый сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, имеет исходную кристаллическую структуру, представленную в основном пластинчатым мартенситом В19. В ходе МПД пластины разворачиваются, дробятся, измельчаются и, наконец, полностью исчезают (рис. 4.39).

2. Сплав начинает аморфизоваться уже после $N = 0,25$ (рис. 4.38). После деформации $N = 1$ ($e = 2,15$) отчетливо наблюдается массовая деградация пластинчатой структуры и переход в аморфное состояние.

3. Одновременно с деградацией пластин мартенсита происходит пластическая деформация образовавшейся аморфной фазы, в результате которой, начиная с $N = 0,5$ ($e = 1,80$), электронномикроскопически регистрируется появление нанокристаллической В2-фазы с размером отдельных частиц до 10 нм (рис. 4.40). Кроме того, иногда

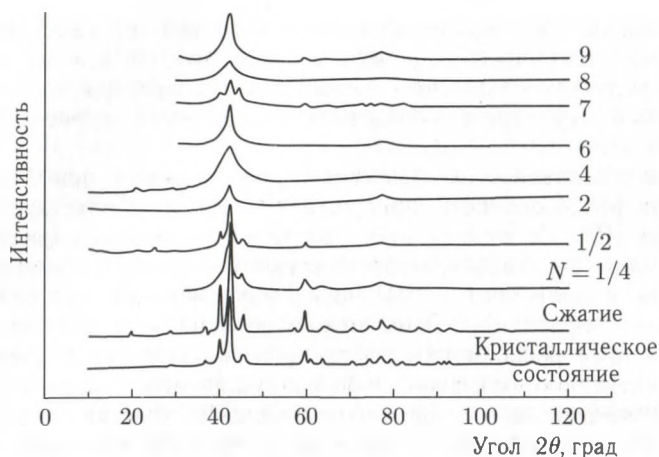


Рис. 4.38. Полные профили рентгенограмм сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ на различных этапах экспериментов

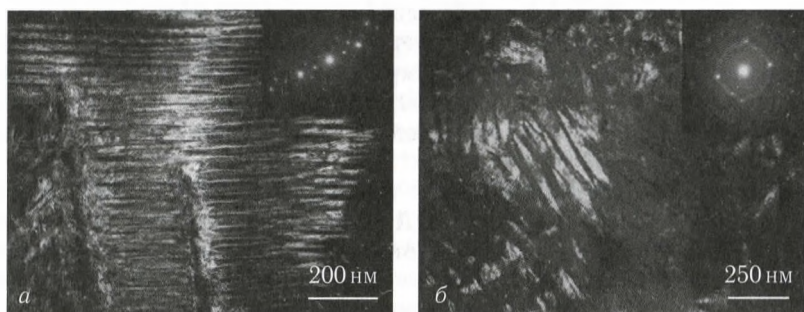


Рис. 4.39. Электронномикроскопическое изображение структуры (темное поле) мартенситной структуры фазы В19 и соответствующие микроэлектроннограммы до МПД (а) и после МПД ($N = 1$) (б)

наблюдаются глобулярные области фазы В2 размером около 300 нм, содержащие большое количество дефектов деформационного происхождения.

4. Дальнейшая деформация $n = 2-4$ ($e = 2,51-2,90$) структурно характеризуется суперпозицией аморфной фазы и нанокристаллов В2-фазы, часто возникающих в полосах сдвига аморфной матрицы (рис. 4.41).

5. На более поздних стадиях деформации после $N = 6$ ($e = 3,5$) электронномикроскопически выявлено состояние локальной неустойчивости В2 фазы, которое является промежуточным состоянием мартенситного превращения $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ (рис. 4.41).

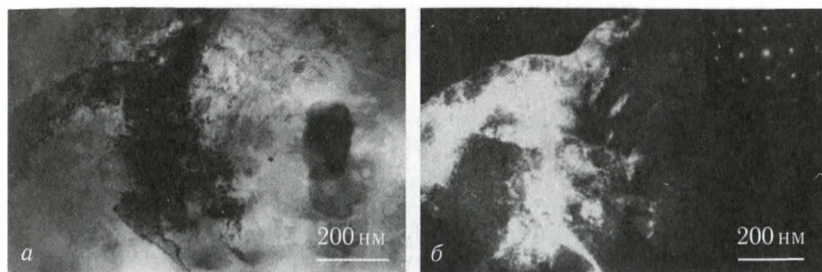


Рис. 4.40. Электронномикроскопические изображения (а, б), демонстрирующие наличие фазы В2 после МПД ($N = 0,5$); а и б — соответственно светлое и темное поле в рефлексе фазы В2

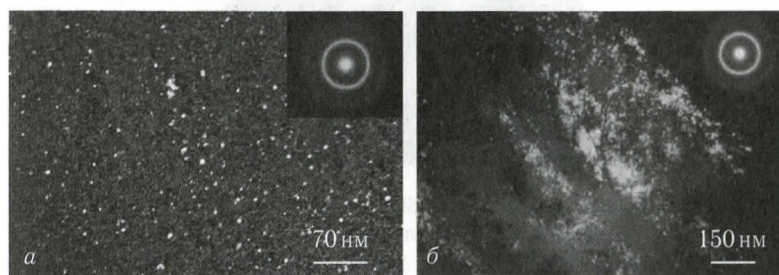


Рис. 4.41. Электронномикроскопические изображения (темные поля) нанокристаллов фазы В2, распределенных однородно по объему (а) и в полосах сдвига (б) после МПД ($N = 2$)

6. Рентгеновские спектры более поздних стадий деформации после $N = 7$ ($\epsilon = 4,0$) уже характеризуется наличием широких максимумов фазы В19 на фоне рентгеноаморфного состояния.

7. Рентгеновские спектры на заключительных этапах деформации ($N = 9$, $\epsilon = 5,3$) снова полностью рентгеноаморфны, а электронномикроскопически фиксируется наличие нанокристаллов фазы В2 (рис. 4.38 и 4.42).

Таким образом, как и в случае исходно аморфного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ [53], в кристаллическом сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ по мере увеличения МПД в камере Бриджмена наблюдается следующая циклическая последовательность фазовых переходов:



где АФ — аморфное состояние твердого тела.

В литературе предполагается, что периодичность структурных изменений при МПД в общем случае определяется активацией различных каналов диссипации (релаксации) упругой энергии, запасенной материалом в ходе деформации [8]. Очевидно, что обнаруженные в работе [55] особенности изменения структуры в кристаллическом сплаве

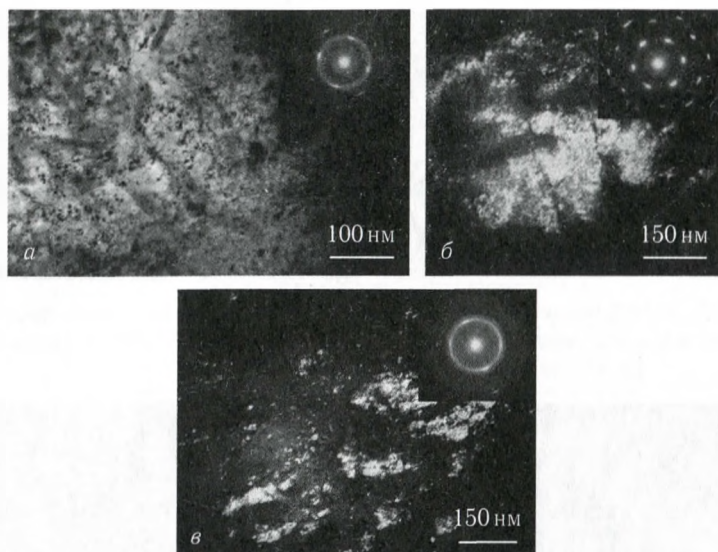


Рис. 4.42. Электронномикроскопические изображения (светлое поле (а) и темные поля (б, в) при действии рефлексов от кристаллических фаз) и соответствующие микроdifракции на различных стадиях МПД; $N = 4$ (а), 6 (б) и 9 (в)

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в процессе МПД связаны с особенностями протекания прямых и обратных фазовых превращений как диффузионного, так и мартенситного типа. На рис. 4.43 представлена схема, дающая представление о природе циклических переходов при МПД из кристаллического состояния в аморфное и далее из аморфного в нанокристаллическое с последующим периодическим повторением процессов, но уже на наномасштабном уровне.



Рис. 4.43. Схема процессов, приводящих к переходу кристаллического состояния в аморфное и, далее, аморфного состояния в кристаллическое при протекании МПД; К — кристалл, АС — аморфное состояние, t_k — температура перехода аморфного состояния в кристаллическое, $\sigma_{вс}$ — напряжение всестороннего (гидростатического) сжатия

Остановимся на вопросе о том, почему в ходе вторичной кристаллизации аморфной фазы при МПД возникает сначала фаза В2 вместо равновесной при комнатной температуре фазы В19. Процесс кристаллизации аморфного состояния при нагреве в полосах сдвига протекает, очевидно, по диффузионному механизму при температурах 500–510 °С, где равновесной является кристаллическая фаза типа В2 [47]. При последующем охлаждении до комнатной температуры в области 50 °С происходит термоупругое мартенситное превращение с образованием фазы В19 [47]. В нашем случае на определенных этапах МПД мартенситное превращение подавляется, и стабильной при комнатной температуре оказывается фаза В2. В работе [56] был обнаружен размерный эффект при термоупругом превращении В2 → В19 в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ (см. разд. 3.4). Наночастицы размером менее 20 нм не претерпевали превращения при охлаждении до комнатной температуры и имели структуру высокотемпературной фазы В2. В нашем случае нанокристаллы, сформировавшиеся в полосах сдвига или иным способом и имеющие размер менее 10 нм, оказываются стабильными на определенных стадиях МПД из-за малого (наномасштабного) размера частиц исходной В2-фазы. В дальнейшем сдвиговое превращение В2 → В19 все же реализуется на более поздних стадиях МПД, по-видимому вследствие высоких действующих напряжений или укрупнения частиц фазы В2. Последний факт подтверждается наблюдением микродифракционных картин (рис. 4.42, в), соответствующих предмартенситному состоянию В2 фазы после $N = 6$ ($\epsilon = 3,5$), и появлением широких линий В19 на рентгеновском спектре при дальнейшем увеличении деформации до $N = 7$ ($\epsilon = 4,0$).

Наиболее интересным, на наш взгляд, представляется выяснение структурного механизма фазового перехода в процессе МПД из кристаллического состояния в аморфное. В работе [55] экспериментально наблюдались повороты, искривление и раздробление исходно регулярно расположенных пластин мартенсита фазы В19 в процессе МПД (рис. 4.39). Однако последний акт аморфизации — «растворение» наноразмерных «обломков» мартенситных пластин — остается умозрительным. По-видимому, одним из способов проверки этого предположения является экспериментальное наблюдение растворения наноразмерных кристаллов при деформации или же компьютерное моделирование процесса твердофазного растворения в ходе сдвиговой деформации в условиях всестороннего сжатия.

Таким образом, мы приходим к заключению, что как при деформации интерметаллидов и сложных фаз, склонных к аморфизации при МПД, так и при деформации аморфных сплавов в процессе МПД происходят последовательные переходы из аморфного состояния в кристаллическое и наоборот, из кристаллического в аморфное. В результате формируется устойчивая аморфно-нанокристаллическая структура, претерпевающая количественные изменения по мере дальнейшего роста деформации.

Список литературы к главе 4

1. *Фортон В. Е.* Экстремальные состояния вещества. — М.: Физматлит, 2009. — 303 с.
2. *Добаткин С. В., Лякишев Н. П.* Перспективы получения и использования наноструктурных сталей // Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам. — Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2007. — С. 35–36.
3. *Сегал В. М., Резников В. И., Копылов В. И.* Процессы пластического структурообразования металлов. — Минск: Наука и техника, 1994. — 232 с.
4. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
5. *Головин Ю. И.* Универсальные принципы естествознания. — Тамбов: Изд-во ТГУ, 2002.
6. *Valiev R. Z., Estrin Yu., Horita Z., Langdon T. G., Zehetbauer M. J., Zhu Y. T.* Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // JOM. 2006. V. 58, No. 4. P. 33–39.
7. Большая англо-русский словарь. — М.: Русский язык, 1988. — Т. 2. — С. 427.
8. *Глезер А. М.* О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации // Известия РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71, № 12. С. 1764–1772.
9. *Штремель М. А.* Прочность сплавов. Ч. 2. — М.: МИСиС, 1997. — 525 с.
10. *Белошченко В. А., Варюхин В. Н., Спусканюк В. З.* Теория и практика гидроэкструзии. — Киев: Наукова думка, 2007. — 245 с.
11. *Татьянин Е. В., Курдюмов В. Г., Федоров В. Б.* Получение аморфного сплава TiNi при деформации сдвигом под давлением // ФММ. 1986. Т. 62, № 1. С. 133–137.
12. *Смирнова Н. А., Левит В. И., Пилюгин В. И., Кузнецов Р. И., Давыдова Л. С., Сазонов В. А.* // ФММ. 1986. Т. 61, № 4. С. 1170–1178.
13. *Рыбин В. В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.
14. *Фирстов С. А., Даниленко Н. И., Копылов В. И., Подрезов Ю. Н.* Структурные изменения при больших пластических деформациях в железе и их влияние на комплекс механических свойств // Изв. вузов. Физика. 2002. № 3. С. 41–48.
15. *Конева Н. А., Козлов Э. В.* Физическая природа стадийности пластической деформации // Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Под. ред. В. Е. Панина. — Новосибирск: Наука, 1990. — С. 123–186.
16. *Галонцев В. Л., Кондратьев В. В.* Диффузионные фазовые превращения в нанокристаллических сплавах при интенсивной пластической деформации // Докл. РАН. 2002. Т. 385, № 5. С. 684–687.
17. *Валиев Р. З.* Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 208–216.

18. Быков В. М., Лихачев В. А., Никонов Ю. А., Сербина Л. Л., Шибалова Л. И. Фрагментирование и динамическая рекристаллизация в меди при больших и очень больших пластических деформациях // ФММ. 1978. Т. 45, № 1. С. 163–169.
19. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах // ФММ. 2000. Т. 89, № 1. С. 91–112.
20. Глезер А. М. Новый подход к описанию структурно-фазовых превращений при очень больших пластических деформациях // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51, № 5. С. 36–46.
21. Поздняков В. А., Глезер А. М. Возможные пути эволюции дефектной структуры в процессе больших пластических деформаций: роль релаксационных механизмов // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68, № 10. С. 1449–1455.
22. Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. — М.: МИСиС, 2005. — 431 с.
23. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. Физические основы металловедения. — М.: Металлургиздат, 1949. — 591 с.
24. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. — М.: Металлургия, 1978. — 248 с.
25. Поздняков В. А., Глезер А. М. Структурные механизмы деформации нанокристаллических материалов // ФТТ. 2002. № 4. С. 705–710.
26. Глезер А. М. Нанокристаллические материалы: структурные механизмы пластической деформации и аномалия соотношения Холла–Петча // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 2. С. 10–15.
27. Козлов Э. В., Конева Н. А., Жданов А. Н. Структура и сопротивление деформированию ГЦК ультрамелкозернистых металлов и сплавов // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7, № 4. С. 93–113.
28. Блинова Е. Н., Глезер А. М. Структурные и фазовые превращения в сплавах Fe–Ni, полученных методом «интенсивная пластическая деформация–рекристаллизационный отжиг» // Материаловедение. 2005. № 5. С. 32–39.
29. Глезер А. М., Поздняков В. А. Условия формирования различных дефектных структур в процессе больших пластических деформаций // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 4. С. 9–15.
30. Sherif El-Eskandarany M., Aoki K., Sumiyama K., Suzuki K. Cyclic phase transformations of mechanically alloyed $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ powders // Acta Met. 2002. V. 50. P. 1113–1123.
31. Glezer A. M., Metlov L. S. Physics of megaplastic (severe) leformation in solids // Physics of Solid State. 2010. V. 52, No. 6. P. 1162–1169.
32. Brailovski V., Prokoshkin S. D., Khmelevskaya I. Y., Inaekyan K. E., Demers V., Dobatkin S. V., Tatyannin E. V. Structure and properties of the Ti–50 at.% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing // Materials Transaction JIM. 2006. V. 47, No. 3. P. 795–804.
33. Chen H., He Y., Shiflet G. J., Poon S. J. Deformation-induced nanocrystal formation in shear bands in amorphous alloys // Lett. Nature. 1994. V. 367, No. 2. P. 541–543.

34. Гундеров Д. В., Пушин В. В., Валиев Р. З., Валиев Э. З. Структурные и фазовые превращения в аморфном быстрозакаленном сплаве Ti-Ni-Cu, подвергнутом интенсивной пластической деформации и термообработке // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 4. С. 22–25.
35. Glezer A. M., Dobatkin S. V., Plotnikova M. R., Shalimova A. V. Severe plastic deformation of amorphous alloys // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 584–586. P. 227–230.
36. Глезер А. М., Плотникова М. Р., Шалимова А. В., Добаткин С. В. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. I. Структура и механические свойства // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73, № 9. С. 1302–1309.
37. Глезер А. М., Пермякова И. Е., Громов В. Е., Коваленко В. В. Механическое поведение аморфных сплавов. — Новокузнецк: СГИУ, 2006. — 416 с.
38. Ковнеристый Ю. К., Бахтеева Н. Д., Попова Е. В. Структура аморфных алюминиевых сплавов после термической обработки и сдвига под давлением // Деформация и разрушение материалов. 2008. № 1. С. 35–41.
39. Donovan P. E., Stobbs W. M. The structure of shear bands in metallic glasses // Acta Met. 1981. V. 29, No. 6. P. 1419–1424.
40. Грязнов В. Г., Капрелов А. Е., Романов А. Е. О критических размерах бездислокационных кристаллов // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15, № 2. С. 1256–1261.
41. McHenry M. E., Willard M. A., Laughlin D. E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // Prog. in Mater. Sci. 1999. V. 44. P. 291–433.
42. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. Fe-based soft magnet alloys composed of ultrafine Grain Structure // J. Appl. Phys. 1989. V. 64. P. 6044–6051.
43. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications // Prog. Mater. Sci. 2008. V. 53. P. 893–979.
44. Дерягин А. И., Завалишин В. А., Сагарадзе В. В. и др. Влияние состава и температуры на перераспределение легирующих элементов в процессе холодной деформации Fe-Cr-Ni сплавов // ФММ. 2008. Т. 106, № 3. С. 301–311.
45. Inoue A. Magnetic properties of nanocrystalline alloys after plastic deformation // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 279–286.
46. Глезер А. М., Плотникова М. Р., Шалимова А. В., Перов Н. С. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. II. Магнитные свойства // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73, № 9. С. 1310–1314.
47. Пушин В. Г., Прокошкин С. Д. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть 1. Структура, фазовые превращения и свойства. — Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2006. — 438 с.
48. Татьянан Е. В., Боровиков Н. Ф., Курдюмов В. Г., Инденбом В. Л. // Аморфные полосы сдвига в деформированном TiNi-сплаве // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1237–1243.
49. Prokoshkin S. D., Khmelevskaya I. Yu., Dobatkin S. V. et al. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing

- effects in severely deformed Ti-Ni based shape memory alloys // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 2703–2714.
50. Зельдович В. И., Фролова Н. Ю., Пилюгин В. П. и др. Формирование аморфной структуры в никелиде титана при пластической деформации // *ФММ.* 2005. Т. 99. С. 90–98.
51. Прокошкин С. Д., Браиловский В. и др. Особенности формирования структуры никелида титана при ТМО, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной // *ФММ.* 2010. Т. 110, № 3. С. 305–320.
52. Гундерева Д. В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических и аморфных многокомпонентных сплавов // *Электронный научный журнал «Исследовано в России».* 2006. 151.pdf.
53. Носова Г. И., Шалимова А. В., Сундеев Р. В., Глезер А. М. Наблюдение аморфно-кристаллических фазовых переходов при мегапластической деформации сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ // *Кристаллография.* 2009. Т. 54, № 6. С. 1111–1119.
54. Пушин В. Г., Волкова С. В., Матвеева Н. М. и др. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu , быстروزакаленных из расплава // *ФММ.* 1997. Т. 83, № 6. С. 149–156.
55. Глезер А. М., Носова Г. И., Сундеев Р. В., Шалимова А. В. Фазовые превращения в кристаллическом сплаве Ti-Ni-Cu в процессе мегапластической деформации // *Известия РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74, № 11. С. 1576–1582.
56. Glezer A. M., Blinova E. N., Pozdnyakov V. A., Shelyakov A. V. Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials // *J. Nanoparticle Research.* 2003. V. 5. P. 551–560.

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ЗАКАЛЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

Любые научные разработки рано или поздно должны становиться предметом практического применения. Вот почему в заключительной главе этой монографии мы решили кратко остановиться на некоторых ярких примерах применения нанокристаллов, полученных с использованием различных методов закалки из расплава. Речь пойдет как об уже реализованных, так и о будущих разработках.

В последнее время методы получения быстрозакаленных лент рассматриваются как наиболее быстрый и эффективный путь получения продукта в виде листов, лент и проволок, минуя традиционные стадии металлургического передела. Достигнутый прогресс в исследовании структуры и физико-механических свойств нанокристаллических металлических сплавов определил сферы их использования в технике и в медицине. Стало очевидным, что вследствие уникальности ряда физических свойств этих материалов существуют неоспоримые преимущества их практического использования в сравнении с традиционными кристаллическими материалами. Их получение уже давно вышло за рамки лабораторных исследований и мелкосерийного производства. Нанокристаллические материалы нового поколения находят все более широкое применение в различных областях современной техники.

Основные области применения закаленных из расплава металлических сплавов в настоящее время связаны с их использованием в качестве функциональных материалов. Наиболее обширной областью применения, безусловно, является электротехника, электроника и приборостроение. Благодаря уникальным электрическим, магнитным и механическим свойствам они стали незаменимыми в современной радиоэлектронике. На рис. 5.1 представлены основные области применения нанокристаллических магнитномягких материалов в электротехнике. Наибольший эффект дало использование лент нанокристаллических сплавов в качестве сердечников трансформаторов и источников вторичного питания [1]. В настоящее время в мире (в том числе и в России) в год производится несколько десятков тысяч тонн сплава «Файнмет»

- Трансформаторы для источников питания
- Миниатюрные сердечники для шумоподавителей
- Сердечники насыщения
- Фильтрующие дроссели
- Дроссели для подавления синфазных помех
- Дроссели для коррекции коэффициента мощности
- Управляющие трансформаторы
- Трансформаторы тока

Рис. 5.1. Основные области применения нанокристаллических магнитномягких материалов в электротехнике

и его аналогов, обладающих уникальными параметрами магнитно-мягких материалов. Российский аналог, обладающий более высокими магнитными характеристиками, как мы уже отмечали в гл. 3, получил название 5БДСР. Сплавы типа «Файнмет» являются, по-видимому, самым распространенным в мире (по объему производства) нанокристаллическими сплавами. Показано, что использование их в качестве материала сердечника в дроссельных катушках оказалось более эффективным и привело к снижению импульсных напряжений в сравнении с аморфными сплавами на основе Fe или Mn–Zn ферритами [2]. Эти дроссельные катушки могут быть использованы в широком интервале частот, а также в качестве защиты от шумов, вызванных разрядами. Этот же сплав предлагается использовать в линейных индикаторах цепей переключающих регуляторов, требующих независимости проницаемости от величины поляризующего магнитного поля [3]. Сообщается также об очень низких потерях 0,066 Вт/кг при 1 Тл и 50 Гц для нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ типа «Наноперм». Эти величины выгодно отличаются от свойств (проницаемость, индукция) аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ и кристаллической электротехнической стали Fe–3%Si, используемых в качестве сердечников трансформаторов [2]. Было предложено использовать эти материалы в качестве сердечников трансформаторов, включая высокочастотные трансформаторы, в которых в настоящее время применяют аморфные сплавы Fe–Si–B. Эти сплавы, помимо всего прочего, обладают большей термической стабильностью и большей индукцией насыщения. Пленки нанокристаллических сплавов предполагается использовать в качестве материала сердечников для тонкопленочных магнитных головок, а также высокочастотных трансформаторов и индукторов [1]. Предлагаются следующие возможные применения сплавов типа «Наноперм» и «Файнмет» [2]: силовые трансформаторы, катушки дросселей обычного типа, импульсные трансформаторы, магнетометры с сердечником насыщения.

Сплавы «Наноперм» сочетают в себе проницаемость порядка $1,6 \times 10^5$, присущую сплаву «Файнмет», и нулевую магнитострикцию, характерную для аморфных сплавов на основе Co. Индукция насыщения в них превышает 1,57 Тл, что превосходит свойства аморфных сплавов на основе Fe. Применение сплава «Наноперм» в дроссельных катуш-

ках ведет к значениям B_s , сравнимым с аморфным сплавом Fe-Si-B, и к более низким магнитным потерям, что позволяет снизить массу сердечника и соответственно размеры (объем) дроссельных катушек.

Нанокристаллические сплавы на основе Fe-Co эффективны главным образом в качестве высокотемпературных магнитных материалов для космических двигателей [4]. Для таких применений сегодня используются сплавы пермендюр и супермендюр. Однако в настоящее время активно ведется исследование по разработке высокотемпературных магнитномягких материалов для ракетных двигателей. Цель этих разработок — снижение веса и замена жидкостного охлаждения на воздушное. Соответствующие электронные системы имеют компоненты, в которых роль магнитных материалов является доминирующей. магнитномягкие свойства предполагают, что наночастицы будут обладать обменным взаимодействием и, следовательно, должны быть применены технологии, обеспечивающие надежное компактирование. Применение нанокристаллизации аморфных сплавов для изготовления деталей нужной формы (композита) также предусматривает операцию компактирования, так как после нанокристаллизации лента в ряде случаев становится хрупкой. Необходимые для использования в роторах магнитномягкие свойства по некоторым параметрам ниже, чем те, которые имеют сплавы «Файнмет» и «Наноперм». Проницаемость при частоте 1 кГц должна быть на уровне 10^2 – 10^3 . С другой стороны, важно сохранение этих больших значений индукции при 500 и 600 °С. Безусловно, надо учитывать требование высоких механических свойств. Сочетание высокой магнитной проницаемости с высоким пределом упругости и отсутствием деградации свойств после механических воздействий позволяет эффективно использовать нанокристаллические сплавы в качестве магнитных экранов [5].

Хотя основным способом закалки из расплава, безусловно, является метод спиннингования или метод закалки плоской струи, для изготовления аморфных и нанокристаллических нитей используют несколько иной метод. Рассмотрим примеры применения наноматериалов в качестве поглотителей электромагнитных волн (ПЭВ) в самых различных сферах. Перечислим основные [6]:

- маскировка военной техники от радиолокационного обнаружения;

- защита информации, т. е. предупреждение от несанкционированного съема по электромагнитному каналу;

- решение проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры;

- решение проблем медико-биологической электромагнитной безопасности (защита от вредного воздействия побочных излучений электронных приборов).

Следует при этом заметить, что наиболее эффективные поглотители электромагнитных волн должны обладать сочетанием диэлектрических и магнитных потерь в широком диапазоне частот. Применение наноматериалов

териалов в ПЭВ дает возможность создать защитные и маскировочные покрытия на основе технологий, используемых в гибких дисплеях. Например, мобильные частицы пигмента, покрывающие поверхность скрываемого объекта, могут изменять свое положение или ориентацию, создавая новую окраску, подобно тому что происходит при движении крыльев насекомых, когда восприятие окраски зависит от направления наблюдения [7]. Такой «активный» камуфляж может применяться не только в обмундировании личного состава, но и для маскировки специальных видов техники. Уже сейчас методами фотоники можно создавать нити и ткани, поглощающие излучение в видимом и инфракрасном диапазоне, причем коэффициент отражения для такого покрытия можно регулировать в реальном масштабе времени. Такие покрытия могут одновременно создавать в других частотных диапазонах некоторые «отражательные паттерны». Эти узоры или образы можно будет видеть с помощью специальных устройств по известному принципу «свой–чужой». Предполагается, что практическое применение подобных покрытий осуществится в ближайшие пять лет [7].

В Центральном конструкторском бюро радиопоглощающих материалов был успешно разработан сверхширокодиапазонный радиопоглощающий материал на основе наноструктурного ферромагнитного микропровода (НФМП) в стеклянной изоляции [6]. Основным радиопоглощающим элементом в нем является НФМП, представляющий собой тонкий металлический сердечник в стеклянной изоляции. Технология получения НФМП (рис. 5.2) обеспечивает одновременное плавление металла, размягчение стеклянной трубки, окружающей навеску металла, и закалку получающегося композита со скоростью 10^6 град/с.

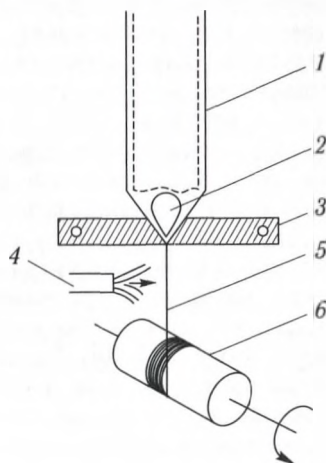


Рис. 5.2. Схема получения микропровода в стеклянной изоляции: 1 — стеклянный капилляр, 2 — навеска металла, 3 — ВЧ-индуктор, 4 — кристаллизатор, 5 — микропровод, 6 — приемное устройство

В результате получается трехслойный композит, состоящий из металлического проводника $d = 1\text{--}30$ мкм, наноструктурного переходного слоя, толщиной порядка 5 нм и стеклянной изоляции, толщиной

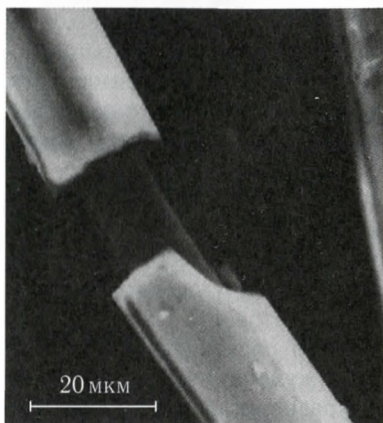


Рис. 5.3. Электронная микрофотография строения аморфного ферромагнитного микропровода в стеклянной изоляции. Длина масштабного штриха на снимке — 20 мкм

2–30 мкм (рис. 5.3). Благодаря разнице коэффициентов термического расширения (КТР) металла и стекла, а также наличию наноструктурного переходного слоя, материал металлического сердечника находится под воздействием гигантских напряжений (1000 МПа) и обладает уникальными электрофизическими характеристиками в СВЧ-диапазоне [6].

Магнитные свойства литого микропровода в стеклянной изоляции существенно зависят от магнитной структуры, которая, главным образом, определяется двумя факторами: магнитоупругой анизотропией и анизотропией формы [8]. При этом анизотропия формы включает анизотропию формы доменов и анизотропию, вызванную цилиндрической формой жилы.

Магнитоупругая анизотропия зависит, в основном, от разницы КТР, знака и величины магнитострикции материала жилы. Максимальная проницаемость достигается при компенсации анизотропии формы магнитоупругой анизотропией. Были проведены исследования зависимости электросопротивления наноструктурного ферромагнитного микропровода от частоты в диапазоне СВЧ. Аномальное увеличение относительного погонного электросопротивления, обнаруженное для НФМП на основе Fe и Co, позволило интерпретировать это явление как естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР), частота которого находится в диапазоне 5–7 ГГц и определяется составом сплава, стеклянной изоляции и геометрическими факторами [8].

Оценка максимальной магнитной проницаемости микропровода в СВЧ-диапазоне показала, что для сплава на основе Fe магнитная проницаемость составляет более 300 [6]. Такой уровень магнитных свойств в этом частотном диапазоне был достигнут впервые. Микропровод с аморфной жилой в стеклянной изоляции оказался уникальным материалом, сочетающим необходимые свойства. Это делает микропровод весьма привлекательным объектом для создания на его основе тканых поглотителей электромагнитных волн.

На рис. 5.4 показан разработанная радиотехническая конструкция поглотителя, позволяющая эффективно поглощать или рассеивать

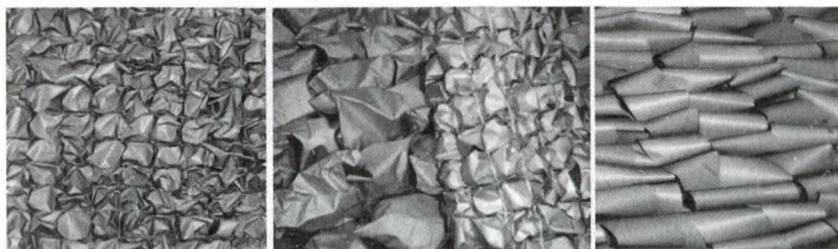


Рис. 5.4. Образцы радиопоглощающих материалов

падающую ЭМВ [6]. Кроме этого, разработана технология изготовления экологически чистых экранирующих тканей для медико-биологической защиты персонала и населения, работающего и проживающего в условиях вредного воздействия электромагнитных полей различной частоты и интенсивности, а также для решения задач защиты информации [9].

Уникально высокая магнитная проницаемость нанокристаллических сплавов, полученных методом закалки из расплава, позволяет эффективно использовать их в противокражных системах, устанавливаемых на торговых предприятиях, в библиотеках, банках и других подобных организациях [10]. Кроме того, эти же материалы эффективно применяются в тестерах и других устройствах, способных быстро и точно идентифицировать различную продукцию (рис. 5.4). Их можно также применять для защиты денежных купюр и других ценных бумаг.

Принцип действия системы основан на уникальных магнитных свойствах сверхтонких нанокристаллических волокон, имеющих толщину человеческого волоса. Из этих волокон изготавливается маркировочный материал, который может быть нанесен, например, на внутреннюю поверхность термоусадочных втулок, может быть введен в клеевой слой акцизных марок или может быть расположен под голограммой. Закодированную в маркировочном материале информацию можно проанализировать с помощью детектора нанокристаллических волокон. Электронная схема прибора анализирует магнитный отклик маркировочного материала и выдает звуковую и световую сигнализацию подлинности товара и его рабочих параметров. Широкое внедрение подобных устройств — путь к решению одной из серьезнейших экономических и социальных проблем России, связанной с фальсификацией фирменных изделий (например, лекарственных препаратов), которая наносит не только значительный экономический ущерб, но и зачастую создает опасность для здоровья и жизни населения. Тем самым создается эффективная возможность способствовать росту экономической безопасности России.

Быстрозакаленные нанокристаллические сплавы на основе Ni и Al позволяют создавать легкие, особо прочные конструкционные материалы [11]. Широко используются аморфные и микрокристаллические

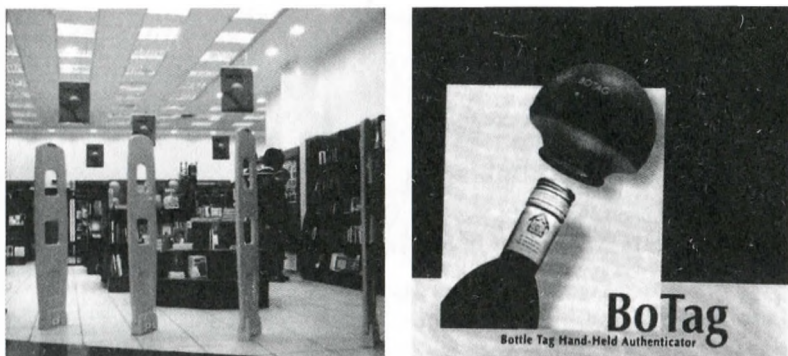


Рис. 5.5. Противокражные системы и тестеры с использованием наноматериалов

ленты в качестве высокотемпературных припоев для различных ответственных соединений. Очень перспективно применение быстрозакаленных материалов как катализаторов в химической промышленности [12].

Широкий спектр применения имеют нанокристаллические ленточные сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Они могут эффективно использоваться в целом ряде термочувствительных устройств, в особенности с высокими параметрами быстродействия. Вот только несколько примеров устройств и приборов, где эффективно могут быть применены ленточные сплавы с ЭПФ [13]: индикаторы температуры, термореле, сигнализаторы в системах пожарной сигнализации предприятий, жилых помещений, железнодорожного и автомобильного транспорта (рис. 5.6); терморегуляторы в установках термостатирования теплиц, элеваторов, овощехранилищ и складов; датчики перегрева жидкости и пара в радиаторах водяного охлаждения, в масляных рубашках охлаждения промышленных трансформаторов, в теплообменниках, в паровых котлах; термопереклюатели для карбюратора, вентилятора и системы обогрева сидений автомобиля; термодатчики для контроля технологических процессов. Существует также широкий круг задач в медицине, которые могут быть решены или уже успешно решены с помощью тонкомерных материалов с ЭПФ [14]. Это, в частности, укрепление, протезирование стенок кровеносных сосудов, в том числе при варикозном расширении вен, сужении артериальных сосудов; фильтры для улавливания сгустков крови; ликвидация опухолей мозговых артерий, атеросклеротических бляшек; протезирование клапанов сердца, создание искусственных мышц сердца; изготовление миниатюрных медицинских инструментов, в частности для эндоскопической хирургии (зажимы, захваты, скальпели и т.п.). Кроме того, весьма перспективно использование ленты сплавов с ЭПФ в качестве рабочих элементов модуляторов света в оптических системах обработки инфор-

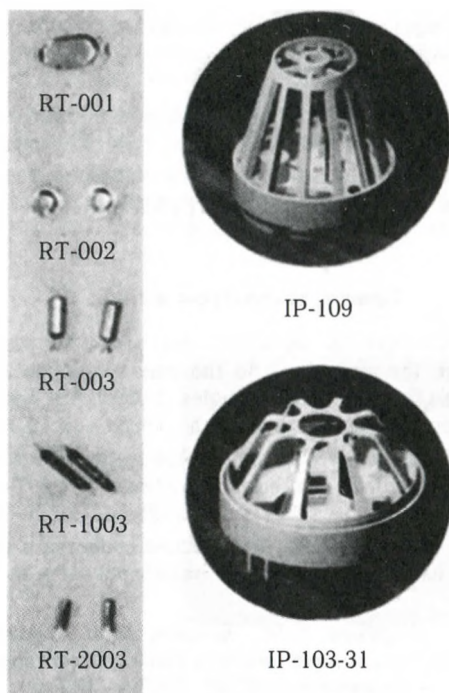


Рис. 5.6. Термореле и пожарные извещатели с наноматериалом, обладающим ЭПФ

мации; привода в тепловых машинах, в холодильниках; демпфирующих материалов и компонентов композиционных материалов; исполнительного механизма в ряде товаров широкого потребления (термометры, термостаты, игрушки, бижутерия и т. д.) [15]. На рис. 5.6 в качестве примера показаны теплозащитные реле и извещатели, в которых активным элементом является ленточный нанокристаллический материал, обладающий ЭПФ [16].

Требование дальнейшей миниатюризации и повышения эффективности работы устройств электронной техники ставит перед разработчиками наноматериалов новые задачи:

- Снижение толщины быстрозакаленной ленты до 15–20 мкм, что является дополнительным резервом уменьшения энергоемкости магнитопроводов.
- Разработка новых композиций сплавов, обеспечивающих повышение их магнитной индукции в 1,5–1,8 раза, и дальнейшее снижение энергетических потерь на перемагничивание (по сравнению со сплавом 5БДСР).
- Дальнейшее развитие фундаментальных исследований с целью создания принципиально новых структур, которые позволят, в свою

очередь, выявить новые резервы кардинального улучшения комплекса свойств наноматериалов для успешного решения ответственных прикладных задач.

Можно не сомневаться, что эффективное использование наноматериалов с применением технологий закалки из жидкого состояния принесет большой экономический эффект и позволит сделать гигантский скачок в качестве создаваемых конструкционных и функциональных материалов.

Список литературы к главе 5

1. Greer A.L. Changes in structure and properties associated with the transition from the amorphous to the nanocrystalline state // *Nanostructured Materials/Science & Technologies*. NATO ASI Series. — Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publish., 1998. — V. 3/50. — P. 143–162.
2. Tsakalakos T., Lehrman R.L. et al. Applications of functional nanomaterials // *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Application*. NATO Science Series. — 2002. — V. II/128. — P. 675–690.
3. Фролов Г.И., Жигалов В.С. Физические свойства и применение магнитопленочных нанокомпозитов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. — 187 с.
4. Глезер А.М., Ширинов Т.М., Яскевич М.И., Громов В.Е., Коновалов С.В. Структура и механические свойства легированных сплавов на основе FeCo. — Новокузнецк: НПК, 2009. — 142 с.
5. Горынин И.В. Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов // *Российск. нанотехнологии*. 2007. Т. 2, № 3–4. С. 36–57.
6. Владимиров Д.Н., Хандогина Е.Н. Материалы для защиты от электромагнитных полей // *Мир техники и технологий*. 2007. № 5. С. 46–48.
7. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. — М.: Техносфера, 2006. — 416 с.
8. Khandogina E.N., Petelin A.P. Magnetic, mechanical properties and structure of amorphous glass coated microwires // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 249, Issue 1–2. P. 55–59.
9. Устименко Л.Г., Хандогина Е.Н., Владимиров Д.Н. Применение наноматериалов для поглотителей электромагнитных волн // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2009. № 2. С. 81–85.
10. Antonenko A., Manov V. et al. Annealing induced evolution of structure and high frequency magnetic properties in nanocrystalline glass-coated microwires // *Mater. Sci. Engin. A*. 2001. V. 304–306. P. 975–978.
11. Васильев В.А., Митин Б.С. и др. Высокоскоростное затвердевание расплава. — М.: СП Интермет Инжиниринг, 1998. — 394 с.
12. Шмырева Т.П., Береза Е.Ю. Быстроохлажденные эвтектические сплавы. — Киев: Тэхника, 1990. — 145 с.
13. Shelyakov A. V., Sitnikov N. N., Koledov V. V. et al. Melt-spun thin ribbons of shape memory TiNiCu for micromechanical applications // *Intern. J. Smart and Nanomater.* 2011. V. 2. P. 68–77.

14. Муслов С. А., Андреев В. А., Бондарев А. Б., Сухочев П. Ю. Сверхэластичные сплавы с эффектом памяти формы в науке, технике и медицине. — М.: ИД «Фолиум», 2010. — 456 с.
15. Материалы с эффектом памяти формы: Справочник / Под ред. В. А. Лихачева. — СПб.: НИИХ СПбГУ, 1998. — Т. 4. — 268 с.
16. Соколовский В. В., Шеляков А. В., Федотов В. Т., Севрюков О. Н. Быстрозакаленная тонкая лента с эффектом памяти формы для термочувствительных устройств // Экономика и производство. 2003. № 1. С. 56–59.

Заключение

Проведенное рассмотрение убедительно демонстрирует, сколь широк и многообразен спектр структурных состояний наноматериалов, который можно получить при закалке из расплава. Соответственно столь же многообразны и даже уникальны физико-механические свойства, присущие этим структурам. Метод закалки из расплава, несмотря на кажущуюся простоту, дает возможность целенаправленно варьировать условия сверхбыстрого охлаждения (около десяти технологических параметров спиннингования) и получать необходимое сочетание важных для практики свойств. Например, в зависимости от используемых параметров закалки из расплава можно получать аморфное, аморфно-нанокристаллическое и наноструктурированное состояния твердых тел, обладающих высокими механическими и функциональными свойствами. Остановимся кратко на двух важнейших принципах постановки дальнейших изысканий новых перспективных материалов.

Принцип комбинированных экстремальных воздействий. Рассмотренные в этой книге процессы структурообразования не исчерпывают всего многообразия наноструктурных состояний, которые можно получить с использованием экстремальных воздействий на конденсированное состояние материалов. В результате ранее выполненных исследований нами было убедительно показано, что, помимо закалки из расплава, такие экстремальные воздействия на металлические материалы как гигантская (мегапластическая) деформация, криогенная деформация и ультразвук также способны заметным образом трансформировать структуру и физико-механические свойства. Мегапластическая деформация вызывает появление необычных структур, которые обуславливают уникальные физические и механические свойства. Криогенная деформация в определенных условиях приводит к формированию мартенситных наноструктур с существенно более высокой прочностью, пластичностью и удовлетворительной коррозионной стойкостью. Ультразвуковые воздействия ведут к заметной релаксации внутренних напряжений и к ощутимому упрочнению поверхностных слоев. У нас возникла идея объединить вышеупомянутые внешние экстремальные воздействия в единую технологическую цепочку, что может привести к качественным изменениям характера конечной структуры, а следовательно, к возможности получить уникальные свойства металлических материалов, подвергнутых комплексным экстремальным воздействиям. Отдельные звенья этой цепочки нами были уже описаны в гл. 4: закалка из расплава, ведущая к аморфному состоянию, + мегапластическая деформация. Уже только это привело к уникальным магнитным свойствам сплавов типа металл–металлоид, которые не удавалось получить ранее (патент РФ № 2391414, приоритет от 18.07.2008 г.). Возможно выстраивание и других, ранее не изученных технологических цепочек. Например, мегапластическая деформация + ультразвуковое воздействие или закалка из расплава + криогенная деформация. Безусловно, наибольший интерес представляет

четырёхзвенная цепочка: закалка из расплава с образованием аморфной, аморфно-нанокристаллической или нанокристаллической структуры + мегапластическая деформация + криогенная деформация (или мегапластическая деформация при криогенных температурах) + ультразвуковая обработка. Но для успешной реализации комплексной обработки необходимо «синхронизировать» параметры всех способов воздействий на материал для получения качественно новых структур и структурно-чувствительных свойств. Подобная «синхронизация», безусловно, должна явиться предметом дальнейших исследований, в которых будут последовательно рассмотрены различные варианты экстремальных воздействий и оптимизированы условия их реализации. Экспериментальные исследования следовало бы выполнить на хорошо изученных ранее чистых металлах (железо, никель, титан), а также сплавах на их основе. Подобная постановка будущих исследований является абсолютно оригинальной и не нашла пока еще достаточного отражения в научной литературе.

Принцип инженерии границ зерен. Важнейшим элементом структуры нанокристаллических материалов (в том числе полученных закалкой из расплава) являются границы зерен. Воздействуя на них, можно управлять физико-механическими характеристиками материалов. Например, образование зернограницных сегрегаций «вредных» примесей способно привести к хрупкости материалов и к существенному снижению прочности. Наоборот, целенаправленное создание на границах зерен сегрегаций «полезных» примесей, повышающих их когезивную прочность, способно существенно повысить механические свойства материалов. Целенаправленно влияя на структуру и фазовый состав границ, мы в состоянии управлять свойствами материалов. Принцип инженерии границ зерен можно успешно применить к нанокристаллическим сплавам, полученным закалкой из расплава. Перспективность этого принципа можно проиллюстрировать на примере недавней работы, выполненной нами совместно с академиком НАН Украины С. А. Фирстовым (ДАН. 2011. Т. 442. С. 514–516). Для нанокристаллических сплавов на основе Ti–Ni–Cu показано, что введение в границы зерен наночастиц боридных фаз Ti_2B и TiB_2 размером около 5 нм с помощью принципа ИГЗ подавляет процесс низкотемпературного зернограницного проскальзывания и смещает область аномалии соотношения Холла–Петча к меньшим значениям среднего размера нанокристаллов. Это позволяет на 20 % повысить максимальное нормированное значение микротвердости и вплотную приблизиться к теоретическому пределу этой характеристики.

Мы рассмотрели здесь только два принципиальных следствия из проведенного выше рассмотрения, но, без сомнения, внимательный читатель найдет для себя и другие полезные идеи для новых эффективных путей создания перспективных материалов недалекого будущего. По крайней мере, мы на это очень надеемся.

Научное издание

*ГЛЕЗЕР Александр Маркович
ПЕРМЯКОВА Инга Евгеньевна*

НАНОКРИСТАЛЛЫ, ЗАКАЛЕННЫЕ ИЗ РАСПЛАВА

Редактор *Е.Б. Гугля*
Оригинал-макет: *Е.Н. Водоватова*
Оформление переплета: *В.Ф. Киселев*

Подписано в печать 05.03.2012. Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 22,5. Уч.-изд. л. 22,5. Тираж 300 экз.
Заказ № К-8105.

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства
в ГУП «ИПК «Чувашия», 428019,
г. Чебоксары, пр-т И.Яковлева, 13